N° d'ordre : 153

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Gilbert BLONDET-GONTE

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET ÉLECTROTECHNIQUE

Étude de la chaleur spécifique entre 1,3 et 4,3 °K d'une série de carbones non-cristallins ; influence d'un champ magnétique variable de 0 à 40 kGauss.

Soutenue le 29 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ...	*Président.*
M. A. MARCHAND	Professeur	*Examinateurs.*
M. R. GEORGES	Maître de Conférences	
M. P. DELHAES	Maître de Recherches au C.N.R.S.	

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0016

N° d'ordre : 153

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Gilbert BLONDET-GONTE

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.
MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET ÉLECTROTECHNIQUE

Étude de la chaleur spécifique entre 1,3 et 4,3 °K d'une série de carbones non-cristallins ; influence d'un champ magnétique variable de 0 à 40 kGauss.

Soutenue le 29 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ...	*Président.*
M. A. MARCHAND	Professeur	*Examinateurs.*
M. R. GEORGES	Maître de Conférences	
M. P. DELHAES	Maître de Recherches au C.N.R.S.	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme,

A mes parents

AVANT-PROPOS

Cette étude a été effectuée au CENTRE DE RECHERCHES PAUL PASCAL. Nous prions Monsieur le Professeur A. PACAULT, Directeur du Centre, de bien vouloir agréer l'expression de notre très profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

Monsieur le Professeur A. MARCHAND a bien voulu participer au jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de notre sincère gratitude.

Nous remercions Monsieur R. GEORGES, Maître de Conférence, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre reconnaissance et notre profonde sympathie à Monsieur P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S ; ses conseils éclairés et fréquents, tant du point de vue technique que théorique, nous permirent de mener à bien ce travail.

Que tous nos camarades chercheurs et techniciens, particulièrement ceux du Groupe des Basses Températures acceptent notre reconnaissance pour leur étroite et sympathique collaboration technique.

ETUDE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE ENTRE 1,3 ET 4,3°K D'UNE SERIE DE CARBONES NON-CRISTALLINS ; INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE VARIABLE DE 0 A 40KGAUSS.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

Première partie : RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... 3

I - Les solides non-cristallins..... 3

I-1 - Définition et classification..... 3

a) Etats cristallins et non-cristallins..... 3

b) Classification des solides non-cristallins..... 5

I-2 - Aspect théorique..... 6

a) Rappel des propriétés électroniques des solides cristallins..... 7

b) Propriétés électroniques des solides amorphes..... 9

c) Spectre de phonons. Mouvement du réseau..... 12

II - Propriétés thermiques des solides non-cristallins..... 15

II-1 - Rappels théoriques..... 15

II-2 - Résultats expérimentaux..... 18

III - Bibliographie sur les carbones..... 20

III-1 - Les carbones prégraphitiques, solides non-cristallins..... 20

III-2 - Chaleur spécifique des carbones, résultats antérieurs..... 21

a) Chaleur spécifique en fonction de la température..... 22

b) Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique..... 24

III-3 - Définition de la présente étude..... 24

Bibliographie..... 27

Deuxième partie : ETUDE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 31

I - Choix et conditionnement des échantillons..... 31

II - Mesure de la chaleur spécifique..... 33

II-1 - Principe de la mesure..... 33

II-2 - Description de l'appareillage et technique expérimentale 35

a) Cellule de mesure..... 35

b) Technique de fixation et d'isolement de l'échantillon 37

c) Cryoaimant..... 38

d) Dispositifs de mesures..... 40

II-3 - Evaluation des pertes de chaleur..... 40

II-4 - Influence de la conductivité thermique de l'échantillon. 48

III - Résultats expérimentaux relatifs à la chaleur spécifique..... 53

IV - Résultats expérimentaux relatifs à la susceptibilité 57

Bibliographie..... 61

Troisième partie : ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 63

I - Analyse des phénomènes observés..... 63

I-1 - Chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique..... 63

I-2 - Chaleur spécifique en présence de champ magnétique..... 67

a) Etude de la variation thermique du paramagnétisme..... 69

b) Etude de l'anomalie de chaleur spécifique..... 71

II-Etude d'un modèle de bande étroite 73

II - 1 Caractéristiques générales du modèle..... 73

a) Bases physiques du modèle proposé..... 73

b) Hypothèses fondamentales..... 73

II - 2 - Etude du paramagnétisme..... 74

a) susceptibilité paramagnétique d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres. 75

b) Susceptibilité paramagnétique d'une bande d'énergie étroite.. 76

c) comparaison des susceptibilités paramagnétiques..... dans le cas d'une bande d'énergie infinie et d'une bande d'énergie étroite. 78

d) Applications numériques..... 81

II-3 - Energie interne et chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique..... 81

a) Energie interne et chaleur spécifique d'un gaz.... bidimensionnel d'électrons libres. 81

b) Energie interne et chaleur spécifique d'une bande... d'énergie étroite. 84

c) Comparaison des chaleurs spécifiques d'une bande d'énergie infinie et d'une bande d'énergie étroite.. 85

II-4- Chaleur spécifique dans une bande d'énergie étroite..... 89
en présence d'un champ magnétique intense.

a) Position du niveau de Fermi..... 89

b) Energie interne en présence du champ magnétique... 91

c) Chaleur spécifique en présence du champ magnétique 91

d) Applications numériques..... 93

II-5 - Comparaison avec les résultats expérimentaux..... 95

a) Variation thermique du paramagnétisme..... 95

b) Variation thermique de la chaleur spécifique..... 95

c) Influence du champ magnétique sur la chaleur spécifique..... 95

II-6 - Conclusion 97

Bibliographie..... 99

CONCLUSION 101

INTRODUCTION

-:-:-:-:-:-:-

L'étude très générale des états condensés de la matière a longtemps été restreinte à celle des solides cristallins. La raison en est évidente : c'est l'impossibilité à maitriser les outils mathématiques lorsqu'on s'éloigne de l'étude du solide bien organisé. Cependant, depuis une dizaine d'années le domaine d'investigation s'est étendu de l'état solide cristallin vers l'état liquide.

Des tentatives,plus ou moins satisfaisantes,ont été faites afin de définir et de classer l'ensemble extrémement vaste des solides non cristallins. Cet intérêt de plus en plus profond pour l'état mal organisé,état solide (les semi-conducteurs amorphes) aussi bien que liquide (les cristaux liquides) est en grande partie dû aux nombreuses applications industrielles qui, dans un avenir proche, peuvent être envisagées.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux charbons d'anthracène. Les charbons basses températures, obtenus par pyrolyse d'une matière organique, offrent l'énorme avantage de nous permettre de passer sans discontinuité d'un état presque totalement amorphe au solide cristallin. En effet par l'intermédiaire de la plus haute température de traitement (HTT) nous pouvons faire varier graduellement le degré de cristallinité de ces solides. Nous avons choisi d'étudier des cokes d'anthracène traités à des températures comprises entre 500°C et 1000°C. En règne générale l'étude aux très basses températures des propriétés d'un solide, en réduisant l'agitation thermique des électrons et les vibrations du réseau permet d'obtenir des informations plus précises sur les caractéristiques électroniques et structurales de ces solides. Parmi les propriétés du solide notre choix s'est porté sur la chaleur spécifique. Si l'interprétation de cette dernière n'est pas aussi évidente lorsqu'il s'agit de solides amorphes que dans le cas des solides cristallins, il n'en demeure pas moins vrai que, de nombreux renseignements tant sur l'état d'organisation du solide que sur les propriétés électroni-

ques de ces derniers, peuvent être obtenus.

La chaleur spécifique totale, d'un solide non-cristallin résulte de la contribution, d'une part du réseau, d'autre part des électrons. L'analyse de la chaleur spécifique du réseau nous permettra de caractériser le degré d'amorphicité du solide. Pour sa part, la chaleur spécifique électronique dépend de la nature des électrons, électrons localisés ou électrons libres, qui peuvent coexister dans les carbones. Une manière originale pour mettre en évidence la nature de ces électronsest de créer artificiellement une anomalie de chaleur spécifique comparable à l'anomalie de SCHOTTKY.

Nous nous proposons donc d'effectuer aussi des mesures de chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique suffisamment intense de manière que l'énergie magnétique soit de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique.

Nous étudierons par ailleurs le comportement de la susceptibilité paramagnétique afin de compléter les renseignements fournis par nos mesures de chaleur spécifique magnétique.

Pour mener à bien ce travail nous avons décomposé notre étude en trois grandesparties :

- Nous effectuerons dans une première partie une tentative de classification des solides non-cristallins que nous faisons suivre par un rappel théorique des propriétés de ces derniers. Puis nous situerons les Carbones dans cette classification. Enfin nous effectuerons une étude bibliographique des Carbones qui permet de préciser l'objet de ce travail.

- La deuxième partie nous permet de préciser et d'expliquer le choix de notre échantillon. Nous décrirons la cellule de mesure de chaleur spécifique que nous avons conçu et réalisé au laboratoire. Ensuite nous présenterons nos résultats expérimentaux.

- Dans une troisième partie nous analyserons les phénomènes observés en présence et en l'absence de champ magnétique. Enfin nous proposerons un modèle simple de bande d'énergie étroite, permettant d'obtenir un accord assez satisfaisant avec les résultats expérimentaux, et se situant dans le cadre général de l'interprétation des propriétés des solides mal organisés.

PREMIERE PARTIE

-:-:-:-:-:-:-:-

RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - LES SOLIDES NON-CRISTALLINS

I-1 Définition et Classification

a) Etats cristallins et non-cristallins

Il existe une certaine confusion lorsque l'on parle de solides non-cristallins, de solides amorphes ou de verres, par exemple. Cette confusion trouve son origine dans le fait qu'il n'existe pas de classification, ni de terminologie bien définie lorsqu'il ne s'agit plus de solide cristallin possédant une structure périodique. Il est en effet difficile sinon impossible, de prévoir théoriquement les caractéristiques électriques, optiques et thermiques de substances dont les atomes et noyaux ont un arrangement plus ou moins aléatoire. La physique du solide classique est essentiellement basée sur l'existence d'un réseau cristallin parfait; aussi pour caractériser un solide non cristallin, doit-on faire apparaitre la notion d'ordre : d'ordre à longue distance, et d'ordre à courte distance.

Lorsque, dans un solide, on peut définir un réseau tridimensionnel et un motif dont la répétition en chaque noeud du réseau détermine la structure cristalline de ce solide, on dit que l'on a un ordre à longue distance. Lorsque cet ordre structural à grande distance disparait, on dit qu'il n'existe plus qu'un ordre à courte distance, c'est la caractéristique fondamentale des solides non-cristallins. Si par analogie au cristal parfait on définissait le solide non cristallin idéal, il se présenterait comme ne contenant aucune unité structurale plus grande que l'atome. Seul un mélange de gaz parfaits présente un tel arrangement totale-

CLASSIFICATION DES SOLIDES NON - CRISTALLINS

(Rustum Roy)

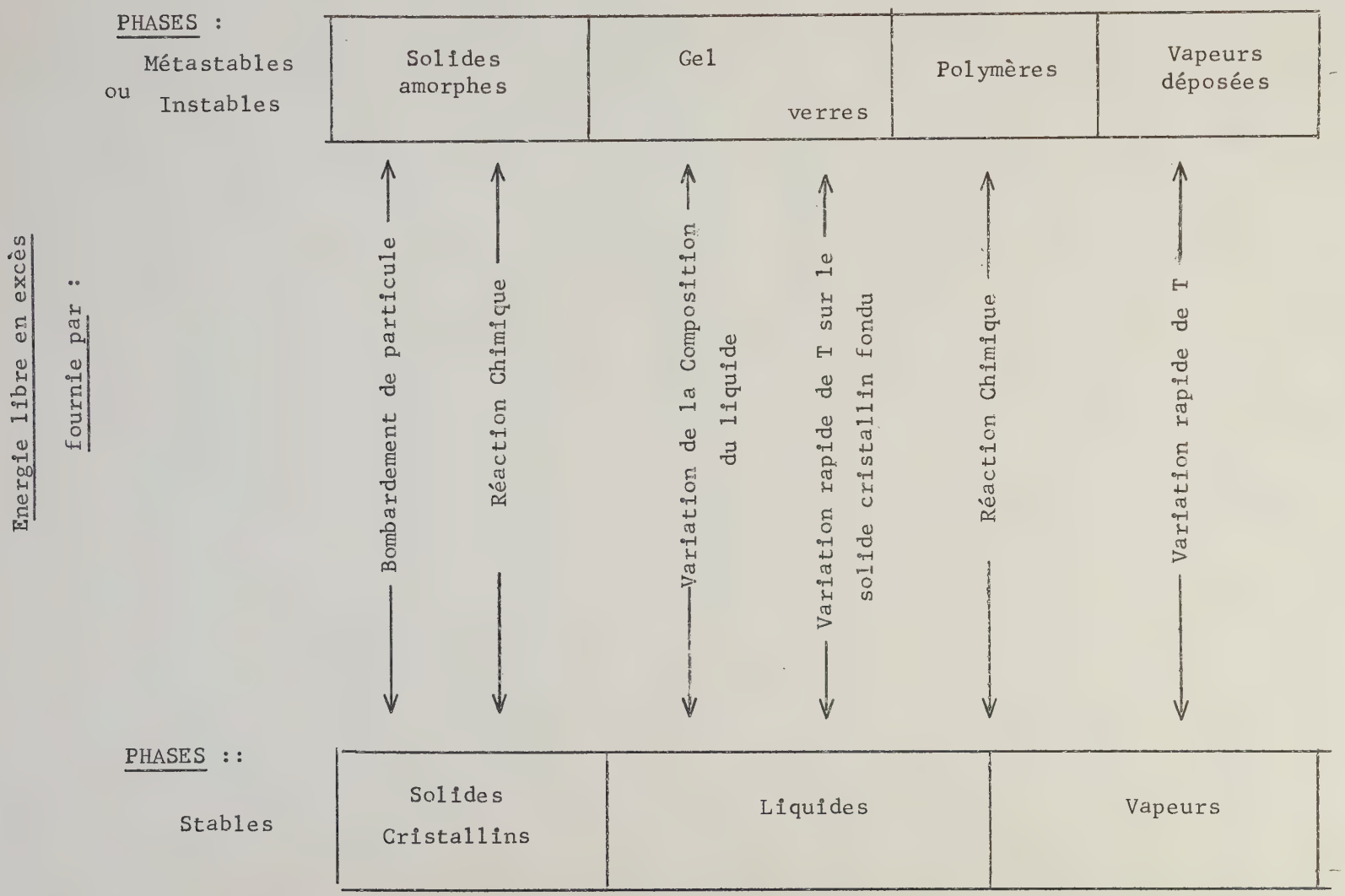


TABLEAU n° I

ment aléatoire en position et en composition. A de plus fortes densités, des forces d'interactions atomiques entrent en jeu, les atomes ont tendance à satisfaire leurs valences en formant par exemple, des molécules, des chaînes ou d'autres unités structurales. Ces entités peuvent être liées entre elles de manière différente par des forces plus faibles : c'est le solide non cristallin réel.

La dimension des unités structurales sera la portée de l'ordre à courte distance. Il s'avère extrêmement délicat de fabriquer un solide non-cristallin, des conditions rigoureuses de pression et de température devant être observées. Il apparaît nettement qu'il existe une forte dépendance de la structure intime du solide non-cristallin vis-à-vis de son mode de préparation et du type de matériau dont il est issu. Nous adopterons la classification proposée par RUSTUM ROY[1] bien qu'il puisse exister d'autres classifications basées, par exemple, sur les notions de bons conducteurs, de semi-conducteurs et d'isolants[2].

Cette classification repose entièrement sur la nature de la phase origine à partir de laquelle le solide non-cristallin est obtenu et sur le procédé utilisé. Il apparaît que quelles que soient leurs origines les solides non cristallins sont toujours des phases métastables ou instables : états métastables au sens de LANDAU[3], le principe de NERNST n'étant plus applicable. L'énergie libre en excès par rapport à l'état stable a été figée dans le système par un brusque changement d'une variable intensive thermodynamique : variation de la température, de la pression ou du potentiel chimique (Tableau n°I).

b) Classification des solides non-cristallins

A partir de ces considérations thermodynamiques on peut classer les différents types de solides[1] obtenus au moyen d'une réaction chimique ou d'une excitation physique (tableau n°I). On obtient ainsi :

- des solides amorphes qui peuvent être des métaux (l'état liquide étant alors considéré comme un cas limite) et surtout des semi-conducteurs (Si, Ge, Te, B, Se) ou encore, des alliages métalliques.

- des gels ou des verres de différents types : les verres de la famille de SiO_2 (verres au silicate, au borate et au phosphate).

Les verres chalcogénides, binaires ou ternaires (éléments des groupes III, IV, V et VI).

Les oxydes vitreux contenant des métaux de transition à deux valences différentes (V ou Fe).

- des polymères. Les polymères classiques (polyéthylène) et les biopolymères (les polypeptides).

- des vapeurs déposées. Films d'oxydes (Al_2O_3, SiO) et couches minces métalliques.

Il faut remarquer que dans la définition des états non-cristallins nous n'avons fait intervenir que les désordres de positions des atomes ou molécules, mais ainsi que l'a fait remarquer COHEN[5] trois types de désordre peuvent exister :

- Un désordre de translation, perturbant la périodicité du réseau
- Un désordre de composition dans les alliages.
- Un désordre "magnétique" analogue à celui obtenu dans les solides cristallins au-dessus de la température caractéristique à laquelle apparait un phénomène coopératif.

Il est bien entendu que l'on peut être simultanément en présence de plusieurs types de désordre.

Dans les cas les plus complexes des alliages ou des verres que nous avons répertoriés, les deux derniers types de désordre peuvent apparaître. Cependant dans le cas général, seul le premier type de désordre est à considérer. C'est d'ailleurs le seul qui nous intéresse dans l'étude des carbones amorphes.

I-2 Aspect théorique

La majeure partie des propriétés électroniques et optiques d'un solide peut être prédite s'il est théoriquement possible de connaitre la distribution des états d'énergie dans lesquels se trouvent les porteurs de charges. Dans le cas des solides amorphes les outils mathématiques que nous possédons ne nous permettent pas d'effectuer de tels calculs théoriques.

Si on définit le nombre de coordination comme étant le nombre d'atomes premiers voisins d'un atome donné, certains solides (le germanium par exemple) présentent dans leurs phases cristalline et amorphe le même nombre de coordination. Afin de bien saisir la différence qui peut exister entre un solide amorphe et un solide cristallin, il nous faut comprendre que de petites fluctuations aléatoires en amplitudes et en directions, qui peuvent être négligeables sur une ou plusieurs distances interatomiques, sont suffisantes pour conduire à la disparition de l'ordre à longue distance, caractéristique fondamentale de l'état amorphe. Le traitement mathématique d'une telle perturbation sera donc difficile.

a) Rappel des Propriétés électroniques des solides cristallins

L'étude d'un solide cristallin composé de N noyaux et de ZN électrons se ramène à la résolution de l'équation de SHRODINGER avec (Z+1)N particules. Il est nécessaire d'émettre quelques hypothèses simplificatrices afin de pouvoir résoudre cette équation. En premier lieu, on a l'habitude de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux et de négliger ce dernier, la masse des noyaux étant considérablement plus grande que celle des électrons. C'est l'approximation adiabatique ou hypothèse de BORN OPPENHEIMER.

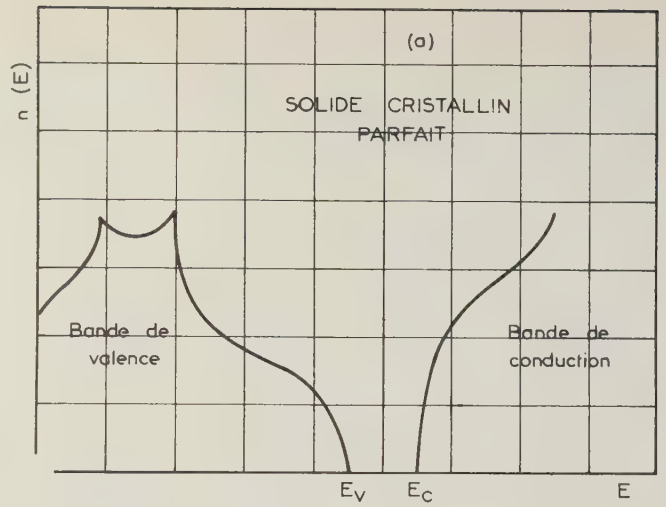
On divise ensuite les électrons en deux groupes :

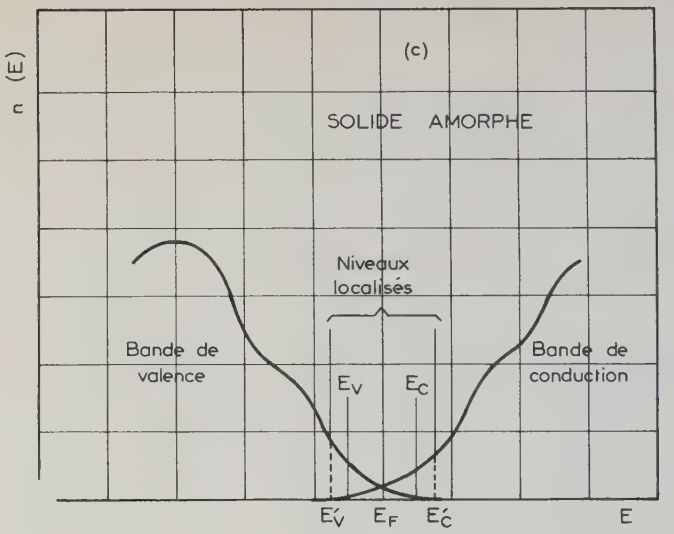
1) Les électrons internes qui appartiennent aux couches électroniques pleines et sont fortement liés aux noyaux.

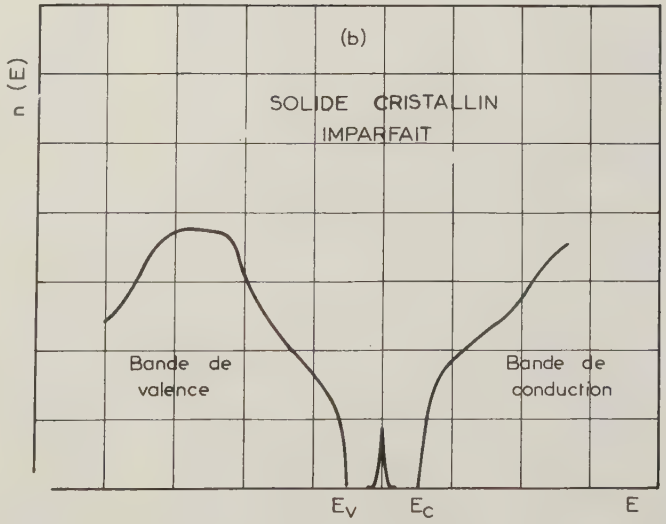
2) Les électrons des couches externes qui sont responsables en grande partie des propriétés des solides. Les électrons des couches internes et les noyaux déterminent le potentiel électrostatique dans lequel baignent les électrons des couches externes.

A partir de cette approximation on peut écrire l'équation de SHRODINGER relative aux électrons des couches externes. Le traitement théorique de cette équation à n inconnues s'effectue en deux temps.

- Tout d'abord l'hypothèse d'HARTREE-FOCK permet de décomposer la fonction d'onde générale en n fonctions monoélectroniques.


(a)
SOLIDE CRISTALLIN
PARFAIT
n (E)
Bande de
valence
Bande de
conduction
E_V
E_C
E


(c)
SOLIDE AMORPHE
n (E)
Niveaux
localisés
Bande de
valence
Bande de
conduction
E_V
E_C
E'_V
E_F
E'_C
E


(b)
SOLIDE CRISTALLIN
IMPARFAIT
n (E)
Bande de
valence
Bande de
conduction
E_V
E_C
E

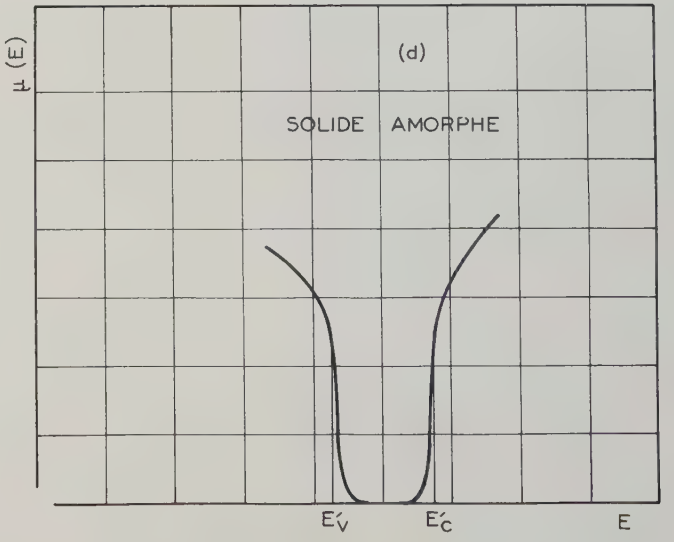

(d)
SOLIDE AMORPHE
μ (E)
E'_V
E'_C
E

Figure I

- Ensuite l'utilisation du Théorème de BLOCK-FLOQUET, qui est une conséquence directe de la périodicité du réseau, fournit une fonction d'onde monoélectronique simple.

Il est alors possible de résoudre l'équation de SHRODINGER rendant compte des propriétés des électrons soumis au potentiel périodique du réseau (approximation des électrons presque libres). Le calcul complet met ainsi en évidence l'existence de bandes d'énergie interdites qui séparent des bandes d'énergie permises (bandes de valence et de conduction). La forme de la densité des niveaux d'énergie en fonction de l'énergie pour un solide cristallin est bien connue.(Figure n°I-(a)).

En outre si l'édifice périodique du réseau est faiblement perturbé comme par exemple dans le cas d'un semiconducteur dopé (dopage par substitution), il vient apparaître dans la bande d'énergie interdite une bande d'impuretés (figure n°I-(b)).

b) Propriétés électroniques des solides amorphes

Si on suppose qu'il existe maintenant des imperfections en nombre fini, distribuées d'une manière aléatoire dans le solide mais en nombre suffisant de manière à modifier le potentiel électrostatique, il apparait des états d'énergie localisés dans la bande interdite avec modification des bandes d'énergie permises[5][6][7].

Nous examinerons à titre d'exemple, sans entrer dans les détails du calcul, le modèle le plus simple possible de solide amorphe : c'est le modèle du solide unidimentionnel présenté par GUBANOV[4].

On considère à l'origine un cristal unidimentionnel constitué d'une chaine d'atomes identiques situés à égales distances les uns des autres. Soit, a , la distance interatomique. S'il n'y a que de faibles variations de l'ordre à longue distance (dues par exemple à l'agitation thermique), le $(N+1)^{ième}$ atome est à la distance (N.a+y) du premier atome, où $y \ll a$. Ceci est vrai, quel que soit le nombre N considéré.

On admet ensuite qu'il y a destruction de l'ordre à longue distance mais, que la distance entre deux atomes premiers voisins ne varie que très faiblement. Cette distance peut s'écrire :

$$a(1 + \varepsilon.\gamma_i)$$

- $\varepsilon \ll 1$ est une constante caractérisant le degré d'amorphicité du solide.

- γ_i est une variable de nature aléatoire ; i indice représentant le rang de l'atome considéré. γ_i variant pour chaque paire d'atomes premiers voisins.

On admet que le passage de la structure cristalline au solide amorphe se fait sans variation de volume. Dans ce cas la valeur moyenne de γ est nulle.

$$\overline{\gamma} = 0$$

On peut alors poser que la probabilité pour avoir une valeur donnée de γ obéit à la loi de LAPLACE-GAUSS

$$(1) \qquad f(\gamma)\, d\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \; e^{-\frac{\gamma^2}{2}} \; d\gamma$$

ce qui équivaut à écrire que la valeur moyenne du carré de γ est égale à 1.

$$\overline{\gamma^2} = 1$$

Evaluons maintenant la distance du $(N+1)^{ième}$ atome par rapport au 1er atome on aura :

$$N\,a + y \qquad \text{avec}$$

$$y = \Gamma_N . \varepsilon . a$$

$$(2) \qquad \Gamma_N = \sum_{i=1}^{N+1} \gamma_i$$

Or, on montre que la distribution de la somme de N variables aléatoires tend vers une distribution Gaussienne normalisée.

$$(3) \qquad f(\Gamma_N)\ d\Gamma_N = \frac{1}{2\pi N} \exp\left(-\frac{\Gamma_N^2}{2N}\right) \qquad (N \to \infty)$$

On peut alors calculer la valeur moyenne du carré de y.

$$(4) \qquad \sqrt{\overline{y^2}} = \varepsilon . a . \sqrt{N}$$

Si $N \geqslant \frac{1}{\varepsilon^2}$ on voit que $\sqrt{\overline{y^2}}$ est égale à la distance interatomique, a. On admet alors qu'il y a disparition de l'ordre à longue distance. Ainsi l'accumulation de petites variations par rapport à l'ordre à courte distance, conduit à la disparition totale de l'ordre à grande distance, à partir d'un éloignement par rapport à l'origine égal à a/ε^2 . Il apparait des termes de perturbation dans l'équation de SHRODINGER[4]. Une conséquence directe de cette modulation aléatoire est que la fonction d'onde définie dans un domaine donné ne peut pas se propager dans tout l'espace réel. Les fonctions d'ondes caractérisant le mouvement de l'électron apparaissent comme localisées dans un domaine a/ε^2 . Il apparait en outre des queues de bandes constituées par les niveaux d'énergie localisés. On redéfinit alors les limites de bande E'_v et E'_c comme étant les limites entre les états d'énergie localisés et non localisés. On note que :

$$(5) \qquad \Delta E' = E'_c - E'_v > \Delta E = E_c - E_v$$

du solide cristallin correspondant[10].

Si on représente graphiquement la variation de la densité de niveaux d'énergie en fonction de l'énergie, on obtient la courbe représentée figure n°I-(c).

Le "gap" d'énergie c'est-à-dire approximativement la bande d'énergie interdite du solide cristallin correspondant, peut être remplie par un ensemble quasi-continu de niveaux d'énergie localisés, ayant des caractéristiques voisines de celles des bandes d'impuretés dans les semi-conducteurs dopés. Dans le modèle présenté il y a recouvrement des queues des bandes de valence et de conduction. On admet généralement que pour l'état amorphe, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence et que l'inhomogénéité structurale caractéristique de cet état, modifie le libre parcours moyen des porteurs de charges délocalisés[8].

Si on porte maintenant la mobilité $\mu(E)$ en fonction de l'énergie E on obtient la courbe présentée fig. n°I - (d) mettant en évidence l'existence d'un "gap" de mobilité. Ce gap est confirmé par l'énergie d'activation $\Delta E'$ nécessaire afin d'expliquer la variation thermique de la conductivité électrique [9].

$$(6) \qquad \sigma = \sigma_o \, e^{-\frac{\Delta E'}{RT}}$$

c) Spectre de phonons ; mouvement de réseau

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, rappelée au paragraphe précédent, on peut examiner le comportement du réseau soumis à l'agitation thermique sans tenir compte de l'existence des électrons. Le mouvement de vibration des noyaux de part et d'autre de leur position d'équilibre est analysé dans le cadre de l'approximation harmonique.

Un réseau de N atomes possédant 3N degrés de liberté est considéré comme la superposition de 3N modes normaux de vibrations, indépendants. Les propriétés vibrationnelles du solide sont ainsi déterminées par la somme des contributions de chacun des modes. On définit les quanta sonores ou phonons comme étant des quasi-particules qui se propagent dans le solide, caractérisées par des énergies et des directions de propagation[3]. L'excitation élé-

mentaire associée à un phonon est :

$$(7) \qquad \mathcal{E} = \hbar\omega$$

: pulsation de l'onde classique. Le vecteur d'onde $\vec{k}$ détermine la quasi-impulsion du phonon, $\vec{p}$.

$$(8) \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

La quasi-impulsion est déterminée à une constante prés, constante proportionnelle à $2\pi\hbar$. La vitesse du phonon est déterminée par la vitesse de groupe des ondes classiques correspondantes:

$$(9) \qquad v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\partial \mathcal{E}(\vec{p})}{\partial \vec{p}}$$

Si r est le nombre d'atomes de la maille élémentaire du cristallin, la fonction $\mathcal{E}(\vec{p})$ présente en général 3r solutions divisées en deux types distincts : les branches acoustiques de basse fréquence et les branches optiques de haute fréquence ; elles sont en général séparées par une zone de fréquences interdite.

A l'équilibre thermique le nombre moyen de phonons dans un état quantique considéré est donné par la distribution de PLANCK et de BOSE-EINSTEIN[3].

$$(10) \qquad \bar{n}_{(\omega)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Si on définit $N(\omega)$ comme étant le nombre de modes de vibrations compris entre ω et $\omega + d\omega$. L'énergie du solide à l'équilibre thermique :

$$(11) \qquad E = \int \hbar . \omega . \bar{n}_{(\omega)} . N(\omega) . d\omega$$

On définit une fréquence maximale de vibration par :

$$(12) \qquad \int_0^{\omega} N(\omega).d\omega = 3N$$

Dans les limites de validité du gaz de phonons, la chaleur spécifique d'un solide, qui est une propriété thermodynamique, à l'équilibre thermique est donc déterminée à partir du spectre de fréquence $N(\omega)$ des 3N modes normaux de vibrations.

Pour calculer l'énergie interne du système et sa chaleur spécifique, il faut connaître le spectre de distribution des phonons $N(\omega)$. Dans le cas d'un solide, diverses théories tant macroscopique (théorie de DEBYE) qu'atomique, théorie de (BORN-VAN KARN) existent[11] et permettent de calculer, la chaleur spécifique des solides aux basses températures.

Lorsqu'on aborde le problème des solides non-cristallins, il faut immédiatement examiner si les hypothèses de base et les analyses effectuées sont encore valables. Ainsi que nous l'avons vu, un solide non-cristallin est caractérisé par l'absence d'un ordre à longue distance et même si les vibrations du réseau peuvent être traitées dans le cadre de l'approximation harmonique les ondes ne seront plus des ondes planes[13]. Dans le cas des grandes longueurs d'onde, la structure atomique du solide n'est plus importante : le solide se comporte alors en effet comme un milieu élastique[12]. La théorie macroscopique de DEBYE devrait s'appliquer aux basses températures. A plus hautes fréquences, le spectre de distribution des fréquences en fonction du nombre d'onde, tel que nous l'avons défini, sera perturbé, les modes de vibrations seront plus complexes. Deux effets essentiels apparaissent :

- Les branches acoustiques et optiques ne sont plus séparées. Cet effet a été mis en évidence par DEAN[13] dans le cas d'une chaine diatomique alternée. On retrouve ainsi un résultat identique à celui mis en évidence dans le cadre des propriétés électroniques (voir figure I.1.c).

- Des ondes vibratoires peuvent être partiellement localisées : le modèle de GUBANOV développé dans le cas des électrons peut être qualitati-

vement transposé au cas des phonons. Ainsi le concept de phonon, quasi-particule associée aux vibrations normales du réseau, doit être lui-même utilisé avec discernement[12].

Il apparait en définitive, que la détermination du spectre de distribution des fréquences de vibrations $N(\omega)$ est un problème non élucidé, encore moins avancé que celui relatif à la détermination de la forme des bandes d'énergie électronique.

II - PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES NON-CRISTALLINS

En l'absence de théorie complète il est intéressant d'examiner quels sont les divers apports expérimentaux concernant les différents types de solides non-cristallins définis dans le précédent chapitre. Nous examinerons plus particulièrement la chaleur spécifique, mais également la conductivité thermique qui lui est souvent associée. Rappelons tout d'abord quelques résultats fondamentaux.

II-1 Rappels théoriques

D'après la loi de DEBYE[11] la chaleur spécifique aux très basses températures d'un solide cristallin tridimensionnel est égale à :

$$(13)\quad C_r = \frac{12}{5}\pi^4\ Nk\ \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{pour} \quad T < \frac{\theta_D}{10}$$

où θ_D est la température de DEBYE.

D'une manière plus générale on montre que $C_r \propto T^n$ avec $n = 1,2,3$ pour un solide mono, bi ou tridimensionnel.

La conductivité thermique du réseau, dans le cadre du modèle d'un gaz de phonons entrant en collision entre eux ou avec les défauts du réseau peut s'écrire[12] :

$$(14)\quad K = \frac{1}{3} \sum_i \int C_i(\omega)\, v_i\, l_i(\omega)\, d\omega$$

où $C_i(\omega)$ est la chaleur sphécifique par unité de volume pour les modes de vibrations de polarisation i dans l'intervalle de fréquence ω, $\omega + d\omega$, et $\ell_i(\omega)$ est leur libre parcours moyen. v_i est leur vitesse moyennne (cf. équation (9)).

Il est aisé de constater que la conductivité thermique doit se comporter d'une manière analogue à la chaleur spécifique lorsque le libre parcours moyen des phonons est limité par les défauts de réseau, c'est-à-dire aux basses températures.

Examinons à présent le comportement des électrons dans ce solide. Deux cas sont intéressants :

- Le solide est conducteur, il possède des électrons libres dans une bande d'énergie. On montre que la chaleur spécifique électronique est égale à :

$$(15) \quad C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 N(E_F) T$$

où $N(E_F)$ est la densité de niveaux au niveau de Fermi E_F.

- Le solide possède des électrons non appareillés. Le cas le plus simple est celui d'un électron célibataire ne pouvant posséder que deux états d'énergie différents. Un tel système de N spins en présence d'un champ magnétique provoque le dédoublement du niveau d'énergie électronique. On peut calculer la variation d'énergie de ce système liée au peuplement progressif du niveau excité lorsque la température augmente ainsi que la chaleur spécifique associée. On montre que cette dernière s'écrit sous la forme :

$$(16) \quad C_s = \frac{Nk \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \exp \frac{\Delta E}{kT}}{\left(1 + \exp \frac{\Delta E}{kT}\right)^2}$$

ΔE est la séparation énergétique de deux niveaux. Cette chaleur spécifique qui passe par un maximum pour $T \sim 0{,}6 \cdot \frac{\Delta E}{k}$ est appelée anomalie de SCHOTTKY[11].

Lorsqu'une chaleur spécifique liée à l' existence d'électrons célibataires ou de conduction existe elle vient se superposer à la chaleur spécifique du réseau : Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER ces deux composantes sont additives.

Echantillons	Domaine de Température	Auteurs
1) Les verres		
SiO_2 amorphe	1,5 - 20°K	FLUBACHER et coll (1960)[14]
	0,3 - 4,2°K	HORNUNG et coll (1969)[15]
	0,1 - 1°K	ZELLER et POHL (1971)[16]
SiO_2 irradié aux neutrons	2 - 4,5°K	WHITE et BIRCH (1956)[17] CLARK et STRAKNA (1962)[18]
$Na_2B_4O_7$ amorphe	6 - 350°K	WESTRUM et GRENIER (1957)[19]
Ge O_2 amorphe	2,3- 23°K	ANTONIOU et MORRISON (1965)[20]
	0,1 - 1°K	ZELLER et POHL (1971)[16]
AS_2O_3 amorphe	5 - 360°K	CHANG et BESTUL (1971)[21]
Be F_2 amorphe	1,4 - 25°K	LEADBETTER et WYCHERLEY (1971)[22]
2) Les Semi-Conducteurs		
B. amorphe	13 - 305°K	JOHNSTON et coll(1951)[23]
Se. amorphe	1,5 - 22°K	LASJAUNIAS (1969)[24]
	0,1 - 1°K	ZELLER et POHL (1971)[16]
3) Les Polymères		
polyéthylènes (de degré de cristallinité variable)	2,5 - 30°K	TUCKER et REESE(1967)[25]
polystyrène et polyméthacrylate de méthyle amorphes	0,5 - 4,3°K	CHOY, HUNT et SALINGER[26]

- TABLEAU N° II -

II-2 Résultats expérimentaux

Nous avons examiné les résultats obtenus sur les divers solides non-cristallins que nous avons classés dans le premier chapitre.

L'ensemble des résultats expérimentaux connus dans le domaine des basses températures ($T < 20°K$) est présenté dans le tableau n° II.

L'analyse de ces publications (14 à 26) met en évidence deux faits essentiels qui sont fonction du domaine de température étudié.

Au dessus de 1,5°K la variation thermique de la chaleur spécifique du solide amorphe est toujours supérieure à celle du même solide à l'état cristallin. La chaleur spécifique en excès, liée à la disparition de l'ordre à longue distance est interprétée en supposant l'existence de modes de vibration supplémentaires. Ces modes de vibration, en général du type proposé par EINSTEIN, viennent s'ajouter au spectre de vibration du solide cristallin décrit par une équation, ou une combinaison d'équations, issue du modèle de DEBYE[25][26]. En l'absence de théorie permettant de prévoir le spectre de vibration $N(\omega)$ dans le cas d'un solide non cristallin c'est un paramétrage plus ou moins précis des résultats expérimentaux. Il faut cependant remarquer qu'un type de modèle a permis de rendre compte simultanément de la chaleur spécifique et de la conduction thermique de plusieurs composés amorphes (SiO_2, GeO_2 Se)[27][28]. On suppose dans ce modèle que la chaleur spécifique en excès est liée à l'existence d'une bande de modes de vibrations, ces modes de vibrations supplémentaires sont supposés en forte interaction avec les vibrations accoustiques d'énergie inférieure à une énergie caractéristique (résonant scattering model)[29]. Ce phénomène qui permet d'expliquer la variation en fonction de la température de la conductivité thermique se traduit par une brusque discontinuité du libre parcours moyen des phonons vers 10°K.

Au dessous de 1,5°K deux publications ont été effectuées à ce jour HORNUNG et coll.[15] Elles ont montré que la silice à l'état cristallin (quartz) et à l'état vitreux présente un comportement différent. La variation thermique entre 0,3 et 4°K est représentée par les équations suivantes :

Monocristal(30) $C = 0,146\ T^3\ \mu cal/g\ d°$

Solide amorphe : $C = 0{,}33\ T + 0{,}271\ T^3 + 0{,}0220\ T^5$ µcal/g.d°

Ces auteurs ont, en outre, vérifié que la chaleur spécifique mesurée ne varie pas lorsqu'on est en présence d'un champ magnétique.

Récemment ZELLER et POHL[16] ont montré que la chaleur spécifique de plusieurs substances non-cristallines (Si O_2, GeO_2, Se) suivait une loi du type $AT + BT^3$ entre 0,1° et 1°K ; ils ont en outre mis en évidence un comportement particulier de leur conductivité thermique dans le même domaine de température ($K \sim T^{1,8}$). Ils ne proposent aucune interprétation des résultats obtenus.

Il apparait donc un terme proportionnel à la température dans la variation thermique de la chaleur spécifique de ces solides amorphes. Ce terme ne semble pas être lié à la chaleur spécifique électronique ainsi que le propose REDFIELD[31]. Nous verrons que dans le cas des carbones des résultats similaires ont été obtenus et qu'aucune théorie satisfaisante et possédant un caractère général n'a été proposée.

III - BIBLIOGRAPHIE SUR LES CARBONES

III-1 Les carbones prégraphitiques, solides non-cristallins

Suivant leur aptitude à se transformer ou non en graphite polycristallin les carbones peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les Carbones graphitisables et les Carbones non-graphitisables.

Cette classification générale peut être approfondie. On distingue alors quatre grandes catégories :

- Les Carbones graphitisables ou "soft carbons" : ils sont obtenus par pyrolyse d'une substance organique en phase plastique à une température voisine de 400°C (cokes de brai, d'anthracène, de pétrole etc...).

- Les Noirs de carbones : ils sont obtenus par pyrolyse d'une substance organique en phase gazeuse à une température de l'ordre de 1000°C. Ces carbones sont plus ou moins graphitisables suivant la taille des grains obtenus ; ces grains sont, en général de forme sphérique (P33, Thermax, etc...).

- Les Carbones non graphitisables : obtenus par pyrolyse à l'état solide de résines, par exemple les carbones vitreux.

- Les Pyrocarbones : ils sont obtenus lors du cracking d'alcanes en phase gazeuse par dépôt de carbone à une température voisine de 2000°C. Ils présentent une orientation préférentielle des couches graphitiques qui se forment parallèlement à la surface de dépôt.

Essayons de situer les différents carbones dans la classification de R.ROY (tableau n°I). Les carbones graphitisables et les carbones vitreux sont obtenus par réaction chimique à partir d'une phase solide. Les noirs de carbones et les pyrocarbones sont des vapeurs déposées obtenues, par variation rapide de la température à partir d'une phase gazeuse, aux environs de 1000°C pour les noirs de carbones et de 2000°C pour les pyrocarbones.

Examinons maintenant le cas du graphite irradié aux neutrons.

L'irradiation aux neutrons sur un graphite présente deux effets principaux et complémentaires.

- La destruction partielle du réseau cristallin.

- L'apparition de radicaux libres stables, détectés par Résonance paramagnétique électronique (R.P.C) et associés à la rupture de liaisons chimiques C-C.

Le premier effet nous permet de classer le graphite irradié aux neutrons parmi les solides non cristallins obtenus par bombardement de particules à partir d'un solide cristallisé.

A la lumière de cette comparaison on voit que les carbones prégraphitiques constituent une famille très riche de solides non cristallins. Parmi ceux-ci les carbones graphitisables tels que les cokes préparés vers 400°C offrent, lorsque l'on fait varier leur plus haute température de traitement (HTT) entre 400°C et 3200°C, la plus grande et la plus homogène gamme de solide allant d'un état presque amorphe pour des HTT voisines de 400°C à une structure cristalline pour HTT de 3200°C. Avec la plus haute température de traitement nous possédons ainsi le moyen de faire varier le degré de cristallinité des échantillons de carbones graphitisables.

C'est pourquoi nous avons choisi, dans ce travail, d'analyser une série de cokes d'anthracène ; avant de préciser quels types d'échantillons nous avons étudiés nous allons examiner les résultats déjà obtenus en chaleur spécifique aux basses températures.

III - 2 Chaleur spécifique des carbones, résultats antérieurs

L'analyse des résultats antérieurs peut être divisée en deux grands paragraphes. Dans le premier, nous examinerons les résultats relatifs à la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température. Dans le second nous considérerons la variation de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique.

a) Chaleur spécifique en fonction de la température T

La chaleur spécifique totale du graphite est constituée par la contribution du gaz d'électrons et par celle du gaz de phonons. On peut écrire:

$$C_v = \gamma T + \alpha T^n \qquad (17)$$

γ : constante dépendant de la densité de niveaux d'énergie électronique au niveau de Fermi (Cf.éq.(15)).

α : constante proportionnelle à la température de DEBYE θ_D avec n égal à trois pour des températures suffisamment basses (cf.éq.(13)).

Différents auteurs ont effectué des mesures aux très basses températures [32][33][34][35][36][37], sur des graphites d'origine naturelle ou artificielle ; ils ont mis en évidence l'existence d'un terme en T^3 pour la chaleur spécifique du réseau lorsque la température est inférieure à 2,5°K et d'un terme en T^2 quand la température est supérieure à 20°K. Dans le cas d'un graphite naturel (graphite de Madagascar) le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique a été évalué à 13,8 μj/mole.°K avec une température de DEBYE $\theta_D = 413$°K, dans le cas d'un graphite artificiel de qualité nucléaire $\gamma = 23,3$ μ.j/mole °K. On peut donc noter l'existence d'un excès de la chaleur spécifique électronique qui ne peut pas être intérprété par un déplacement du niveau de Fermi[38].

A ce jour deux études ont été effectuées sur une famille de carbones prégraphitiques. DELHAES et HISHIYAMA[39] ont étudié trois échantillons de coke de pétrole, ayant des HTT respectivement de 1600°C, 2000°C et 2400°C, dans un domaine de température allant de 0,5°K à 4,2°K. En fonction de la diminution de H.T.T, ils ont noté une large augmentation de la chaleur spécifique. Dans tous les cas, le terme fonction linéaire de la température est trop important pour être considéré comme étant dû uniquement aux porteurs de

charges. Dans la partie supérieure du domaine de température étudié, apparait une déviation à la loi en T^3. En outre l'existence d'une anomalie de la chaleur spécifique aux environs de 0,6°K est signalée.

WAGH, KAMIYA et MROZOWSKI[40] complétant les travaux de DELHAES et HISHIYAMA ont étudié un coke de résine traité à des HTT de 1250°C, 1000°C, 800°C, 680°C et 600°C. Ils ont montré que le terme linéaire de la chaleur spécifique augmentait toujours lorsque HTT diminue, ce qui confirme la dépendance du terme linéaire de la chaleur spécifique vis à vis de la structure du solide. L'anomalie de la chaleur spécifique signalée par DELHAES et HISHIYAMA est de nouveau observée pour des HTT de 1000°C et 800°C, son amplitude augmente avec la diminution du degré de graphitisation. Il nous semble important de noter que les échantillons étudiés dans les deux publications précédentes sont constitués d'une poudre finement broyée et agglomérée à l'aide d'un liant ; l'échantillon massique ainsi obtenu est ensuite traité à différentes températures.On peut se demander alors dans quelle mesure ces échantillons sont homogènes et ne contiennent pas d'impuretés magnétiques ; leur analyse chimique quantitative n'est pas communiquée.

FUGITA et BUGL[41] ont proposé une interprétation des résultats obtenus, concernant plus particulièrmeent le terme de la chaleur spécifique proportionnel à T, qui ne peut être attribué au gaz d'électrons libres. Pour ce faire, ils considèrent les vibrations élastiques d'un réseau fini constitué par un cristallite graphitique ; leur calcul montre qu'un cristallite plat d'épaisseur 100 Å environ et pouvant vibrer dans la direction perpendiculaire aux grandes surfaces, donne naissance à une chaleur spécifique supplémentaire proportionnelle à la température. Ce modèle apparait comme satisfaisant mais il est difficile d'en dégager sa véritable signification physique. Il est en effet difficile de concevoir que chaque cristallite du solide puisse vibrer indépendamment dans la masse du solide. Il n'est pas possible en outre, de définir l'existence de cristallites de formes plates et allongées dans les carbones basses températures comme dans les autre solides non cristallins.

Par ailleurs TAKAHASHI et WESTRUM[42] ont étudié la chaleur spécifique d'un carbone vitreux entre 5°K et 350°K. Au dessus de 30°K la chaleur spécifique varie proportionnellement à T^2 mais elle est toujours très voisine de celle du graphite polycristallin ce qui laisse supposer que cet échantillon possède une structure graphitique bien développée.

MROZOWSKI, WAGH et KAMIYA[43] ont étudié des graphites polycristallins de qualité nucléaire irradiés aux neutrons, entre 0,6 et 42°K. Les temps d'exposition sont de 10h, 50h et 250h. Ils ont pu mettre en évidence une augmentation proportionnelle à la dose d'irradiation, de la chaleur spécifique par rapport au graphite polycristallin non irradié, au dessus de 3°K. Au dessous de 2°K, il apparait une forte anomalie de la chaleur spécifique dont l'intensité augmente avec la dose d'irradiation et qui ne semble donc pas être due à la présence d'impuretés magnétiques.

Enfin DELHAES, LEMERLE et BLONDET-GONTE[44] ont montré que l'excès de la chaleur spécifique d'un graphite artificiel polyscristallin irradié par rapport au même échantillon de graphite avant irradiation, varie linéairement en fonction de la température au dessus de 2,5°K ; le coefficient γ obtenu est voisin de 0,425 mj/mole °K. On peut aussi noter la présence, au dessous de 2,5°K du début d'une anomalie identique à celle trouvée par MROZOWSKI, WAGH et KAMIYA.

b) Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique H

DELHAES, LEMERLE, et BLONDET-GONTE[44] ont étudié l'influence d'un champ magnétique intense sur un échantillon de graphite polycristallin fortement irradié aux neutrons. Ils ont mis en évidence l'existence d'une composante magnétique de la chaleur spécifique qui ne peut pas être assimilée à une véritable anomalie de SCHOTTKY, comme c'est le cas dans les alliages dilués de structures presque cristallines[45][46]. Cette anomalie apparait donc liée à l'état d'amorphicité du graphite irradié, état qui a été provoqué par le bombardement aux neutrons.

III-3 Définition de la présente étude

Nous nous sommes proposés d'étudier la variation thermique de la chaleur spécifique aux basses températures (1,3°-4,3°K) de carbones pratiquement amorphes. Nous avons choisi pour cela un coke d'anthracène pur et homogène, retraité à divers HTT : 500°, 700° et 1000°C.

Nous étudierons en outre le comportement de la chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique intense, pouvant varier de 0 à 40 kGauss. Ainsi nous devons créer artificiellement une anomalie de type anomalie de SCHOTTKY. L'analyse de cette anomalie qui met en évidence aux basses températures l'existence de centres paramagnétiques localisés, permet d'apporter des informations complémentaires sur la connaissance de ces solides non-cristallins. Enfin pour compléter notre étude nous effectuerons également des mesures de susceptibilité magnétique entre 2° et 300°K. Ces charbons d'anthracène ont déjà été étudiés à des températures supérieures (78-300°K). Rappelons les principaux résultats déjà obtenus afin de caractériser ces substances.

L'étude de la variation, du coefficient de Hall et de la résistivité des cokes d'anthracène en fonction de HTT faite par CHERVILLE[7] montre une forte variation du coefficient de Hall qui est positif pour des HTT inférieures à 900°C, qui diminue lorsque HTT augmente pour devenir négatif vers HTT = 1000°C. De même la résistivité passe de $8{,}68.10^{3}$ Ω.m à $1{,}08.10^{-4}$ Ω.m lorsque HTT varie de 550°C à 1000°C, mettant ainsi en évidence le caractère semi-conducteur de ces solides.

D'autre part, MARCHAND, DELHAES, et ZANCHETTA[48] en admettant que les centres paramagnétiques du charbon sont localisés et suivent la loi de CURIE ont calculé la variation en fonction de HTT du nombre N de centres paramagnétiques. Ils ont mis en évidence un maximum de paramagnétisme pour HTT voisin de 700°C. Les mesures de magnétisme statique effectuées par BOY[49] entre 78°K et 300°K ont confirmés la nature des centres paramagnétiques dans les cokes d'anthracènes pour des HTT variant de 500 à 1000°C. C'est l'examen de ces résultats qui nous a conduit à choisir les trois températures de traitement déjà citées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. ROY, Journal of Non-crystalline solids 3 33-40 (1970)

(2) H. FRITZSCHE, Recherche n°6 Novembre (1970)

(3) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Physique statistique, Che.VI, Ed. de Moscou (1967)

(4) A.I. GUBANOV, Quantum Electron theory of Amorphous conductors, Consultants bureau (1965)

(5) MORREL - H. COHEN, Journal of Non crystalline solids 391 - 409 (1970)

(6) J. CALLAWAY, Journal math Phys. 5 783 (1964)

(7) KESTER and SLATTER, Phys. Rev. 96, 1203 (1954)

(8) D.A. YOUNG, Carbon 6 pp.135-140 (1968)

(9) MORREL H. COHEN, and H. FRITZSCHE and OVSHINSKY, Physical Rev. Letters, vol22, n°20 (1969)

(10) ECONOMOU and MORREL H. COHEN, Physical Rew. Letters vol.25, n°20 (1970)

(11) E.S.R. GOPAL, Specific heats at low temperatures, Hegwood Booles London (1966)

(12) A.J. LEADBETTER, Physics and chemistry of Glasses, vol 9, n°1 (1968)

(13) P. DEAN, Physics chemistry solids suppl. 1, 561 (1965)

(14) P. FLUBACHER, A. LEADBETTER et J.A. MORRISON et B.F. SOICHEFF, J. Chim. Solids 12, 53 (1960)

(15) E.W. HORNUNG, R.A. FISCHER, G.E. BRODALE et W.F. GIAUQUE, J.of chem.Phys. 50 (11) p.4878 (1969)

(16) R.C. ZELLER et R.D. POHL, Physical Review B 4 (6) p.2029 (1971)

(17) G.K. WHITE et J.A. BIRCH, Physics chem. Glasses 6(3) 85 (1965)

(18) A.E. CLARK et R.E. STAKNA, Physics chem. Glasses 3(4) 121 (1962)

(19) E.F. WESTRUM et G. GRENIER, J. of American Chemical Society 79,1799 (1957)

(20) A.A. ANTONIOU et J.C. MORRISON, J. Applied Physics 36, 1873 (1965)

(21) S.S. CHANG et A.G. BESTUL, J. of Chemical Physics 55, (2) 933 (1971)

(22) A.J. LEADBETTER et K.E. WYCHERLEY, Physics and chemistry of glasses 12 (2) 41, (1971)

(23) H.L. JOHNSTON, H.N. HERSH et E. KERR, J. of American Chemical Society 73 1112, (1951)

(24) J.C. LASJAUNIAS, C.R. Acad. Sc. Paris 269B, 763 (1969)

(25) J.E. TUCKER et W. REESE, J. of Chemical Physics 46, (4) 1388 (1967)

(26) C.L. CHOY, R.G. HUNT et G.L. SALINGER, J.of chemical physics 52 (7) 3629 (1970)

(27) J. BLANC, D. BROCHER, J.C. LASJAUNIAS, R. MEYNARD et A. RIBEYRON, Proces. 12th low temperature conference KYOTO (Aout 1970)

(28) J.C LASJAUNIAS et R. MAYNARD, J. of Non cristalline solids 6, 101 (1971)

(29) B. DREYFUS, N.C. FERNANDES et R. MAYNARD, Phys. Letters 12, 647 (1968)

(30) N.S. NATARAJAN, Indian J. Pure appl. Phys. 5, 372, (1967)

(31) D. REDFIELD Physical Review Letters 27 (11) 730 (1971)

(32) W. DESORBO and W.W. TYLER, J. Chem. Phys. 21, p.1660 (1953)

(33) W. BERGANLID, R.W. HILL, F.I. WEBB et J. WILKS, Philosophical Magazin 45, p p.851 (1954)

(34) P. H. KEESOM et N. PEARLMAN, Phys. Rev. 9914 p.1119 (1955)

(35) W. DESORBO et G.E. NICHOLS, J. Phys. Chem. Solids 6, p.352 (1958)

(36) W. DESORBO, J. of Chem. Phys. 23, p.1970 (1955)

(37) J.C. VAN DER HOEVEN et P.H. KEESOM, Phys. Rev. 130, p.1318 (1963)

(38) B.J.C. VAN DER HOEVEN, P. H. KEESOM, J.W. McCLURE et G. WAGONER, Phys. Review 130, 1318 (1963).

(39) P. DELHAES, and Y. HISHIYAMA, Carbon vol. 8, p.31, 38 (1970)

(40) A.S. WAGH, K. KAMIYA et S. MROZOWSKI, Communication n°180, 12e conference du carbone BETHLEEM (juin 1971)

(41) S. FUJITA et P. BUGL, Phys. Review, 185, 1094 (1969)

(42) Y. TAKAHASHI et E.F. WESTRUM, J. Chem. Therm. 2, pp.844-854, (1970)

(43) S. MROZOWSKI, A.S. WAGH, et KAMIYA, Communication n°181, 12e conference du carbone BETHLEEM (Juin 1971)

(44) P. DELHAES, Y. LEMERLE et G. BLONDET-GONTE , C.R.Acad. Sc. Paris. t272 B. p.1285-1288 (juin 1971)

(45) B. M. BOERSTOREL et C. VAN BAARLE, Journal of appl. Phys. vol.41, p.1079 1080 (1970)

(46) B. M. BOERSTOEL, J.J. SWART et C. VAN BAARLE, Phys. Letters vol.31A, p.378 379 (1970)

(47) J. CHERVILLE, Thèse de Docteur ès-Sciences Physiques Bordeaux (1966).

(48) A. MARCHAND, P. DELHAES, et J. ZANCHETTA, Journal de chimie Physique p.688 (1963)

(49) A. BOY, Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Bordeaux, (1966).

DEUXIEME PARTIE

-:-:-:-:-:-:-:-

ETUDE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - CHOIX ET CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON

Nous nous sommes intéressés à un coke d'anthracène fourni par la Société Electrodes et Refractaires "Savoie". Ce carbone fabriqué en laboratoire par pyrolyse, vers 450°C, d'anthracène purifié, est très propre ; une analyse qualitative a mis en évidence la présence de traces de Fe - Si - M - Ca - Al Cu. L'analyse quantitative a permis d'évaluer les taux respectifs de cendres à 10 ppm, de Fe à moins de 0,5 ppm et de Al à 0,2 ppm.

D'une manière générale deux techniques de mesures de la chaleur spécifique des poudres peuvent être retenues :

- utilisation d'un calorimètre cylindrique en cuivre, rempli de la poudre étudiée et scellé sous une faible atmosphère d'hélium 4 afin de réaliser un bon contact thermique entre le calorimètre et les grains constituant la poudre[1].

- les échantillons peuvent aussi être pastillés sous forme de cylindre à l'aide d'une presse hydraulique.

Nous avons choisi ce dernier procédé, la nature de la substance étudiée nous permettant d'obtenir sous d'assez faibles pressions, 4 à 6 tonnes/cm^2, un ensemble compact présentant des caractéristiques mécaniques suffisantes.

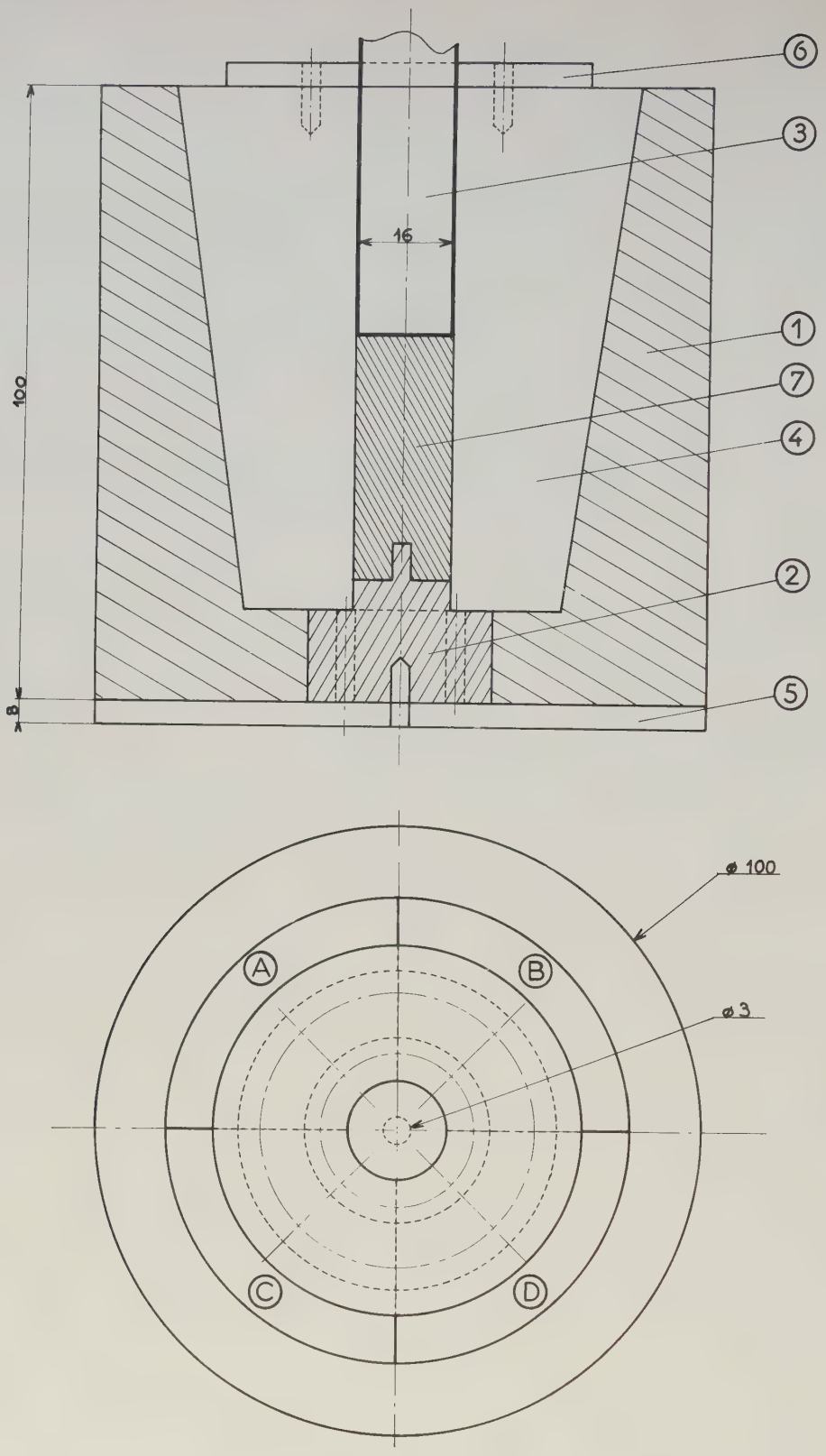


Figure nº II-1 : Schéma de la pastilleuse

A - B - C - D. Ensemble tronconique en quatre parties.

1 - Matrice en acier

2 - Piston inférieur

3 - Piston supérieur

4 - Ensemble tronconique

5 - Bride inférieure

6 - Bride Supérieure

7 - Echantillon pastillé

Afin de réaliser ces échantillons compactés nous avons utilisé le dispositif suivant (voir fig. N°II-1). Ce dispositif que nous appelons "Pastilleuse" se compose d'une matrice (1) en acier présentant un coefficient de résistance mécanique élevé, de quatre machoires (A)(B)(C)(D) en acier amagnétique NMSC constituant un ensemble de forme tronconique (4) ménageant une cavité cylindrique dans laquelle est disposée la poudre. Les pistons supérieur (3) et inférieur (2) en contact direct avec la poudre sont aussi en acier amagnétique. Le piston inférieur (2) présente une proéminence cylindrique qui permet de réaliser directement le trou dans lequel sera placé l'élément thermométrique. Des brides (5)(6) permettent de maintenir l'ensemble rigide pendant l'opération de pastillage.

Afin d'assurer une bonne homogénéité de l'échantillon, broyé au préalable dans un mortier en agate ($\emptyset_{moy} = 25\ \mu$), la montée en pression doit être progressive ; elle est effectuée en une dizaine de minutes environ. L'échantillon est maintenu à la pression maximale pendant deux heures.

Nous obtenons ainsi des barreaux cylindriques de 16 mm de diamètre et de 40 mm de hauteur. Ils pèsent environ 5 à 7 grammes.

Nous avons donc fabriqué suivant ce procédé trois échantillons auxquels nous avons fait subir les traitements thermiques suivants :

ECHANTILLON N°I : Après une montée en température d'une heure, le four (type ADAMEL) atteint la plus haute température de traitement HTT =1000°C. La durée du traitement thermique a été d'une heure, sous atmosphère d'argon.

ECHANTILLON n° II et n° III : Mêmes conditions de traitement thermique, seule la plus haute température de traitement a varié, soit respectivement HTT = 700°C et 500°C.

II - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

II-1 Principe de la mesure

Nous avons choisi d'effectuer une mesure adiabatique de la chaleur spécifique. Rappelons la définition thermodynamique de la chaleur spécifi-

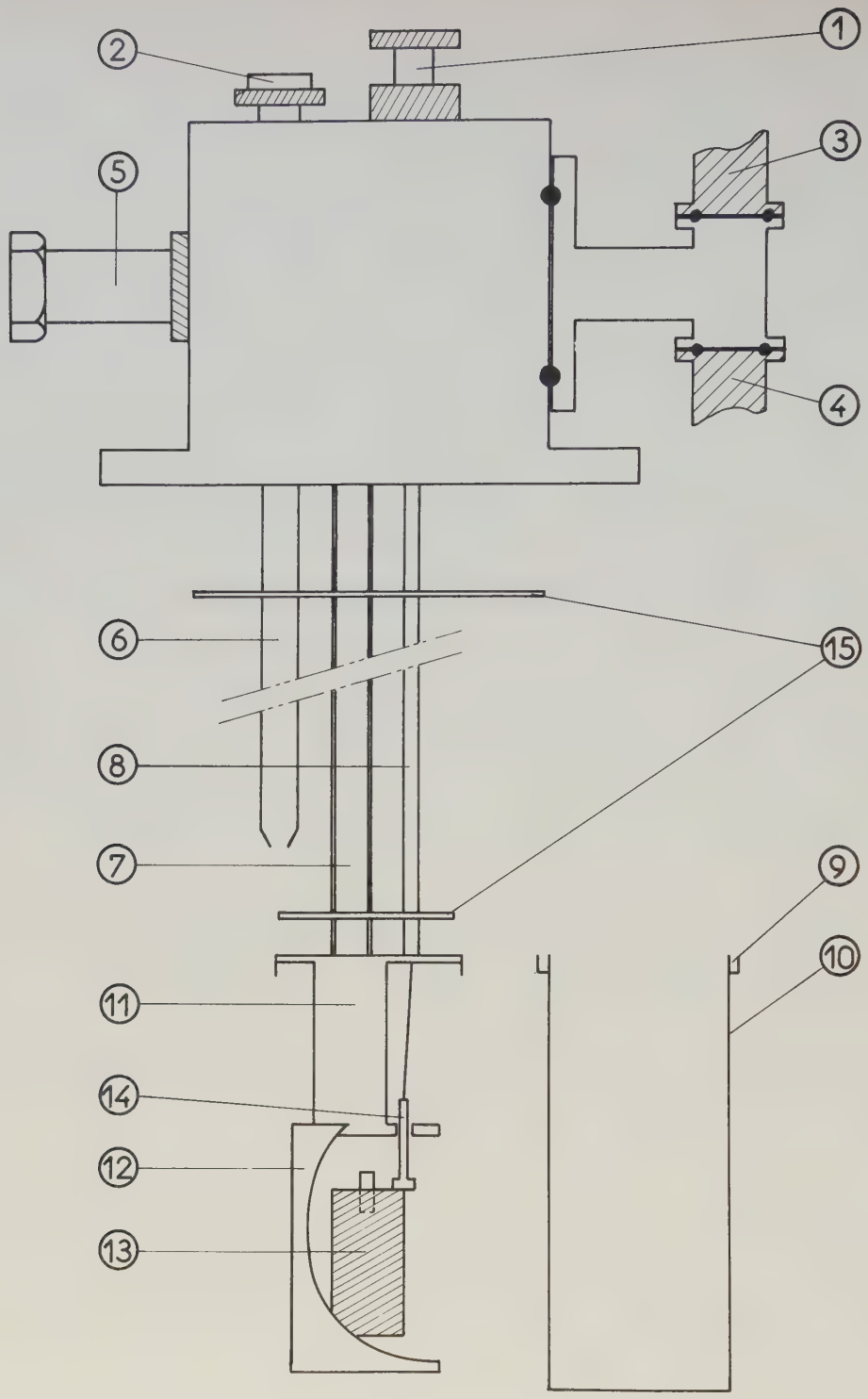


Figure n°II-2 : Schéma d'ensemble de la Cellule

1 - Dispositif contact thermique
2 - Passage canne de transfert
3 - Jauge Pirani Speedivac
4 - Jauge à Ionisation Speedivac
5 - Sortie latérale de pompage
6 - Guide canne de transfert
7 - Tube de pompage
8 - Passage fil de nylon
9 - Gorge de soudure
10 - Capot en cuivre
11 - Echangeur thermique
12 - Ecran thermique
13 - Echantillon
14 - Contact thermique
15 - Ecrans thermiques

que :

$$C_{x,y} = \lim_{dT \to 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{x,y...}$$

Les variables thermodynamiques x,y... étant maintenues constantes lorsque l'apport de chaleur dQ provoque une augmentation dT de la température. L'échantillon sera donc isolé thermiquement de la cellule de mesure après avoir été amené à la température T. Nous mesurerons la quantité de chaleur $_{\Delta}Q$ qui lui sera fournie et nous enregistrerons la variation de température ΔT. La chaleur spécifique moyenne qui en résultera sera :

$$C_{(\bar{T})} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Dans des conditions adiabatiques idéales, la variation de température de l'échantillon aura l'allure représentée sur la figure n°II-6 (a). Cependant expérimentalement la mesure de ΔT est plus délicate car il faut tenir compte des deux facteurs suivants :

1) Les échanges thermiques entre l'échantillon et le calorimètre

2) La conductivité thermique de l'échantillon et des autres composants.

Nous allons examiner ce problème dans les prochains paragraphes après avoir décrit notre cellule de mesure de la chaleur spécifique.

II-2 - Description de l'appareillage et techniques expérimentales

a) Cellule de mesure

Nous avons conçu et réalisé une cellule de mesure de chaleur spécifique dont nous reportons ici -voir figure n°II - l'ensemble des plans détaillés qui ont été fournis à l'atelier de mécanique. L'utilisation de la cellule de mesure, dont un schéma d'ensemble est représenté fig.n°II-2, nous amène à distinguer deux parties :

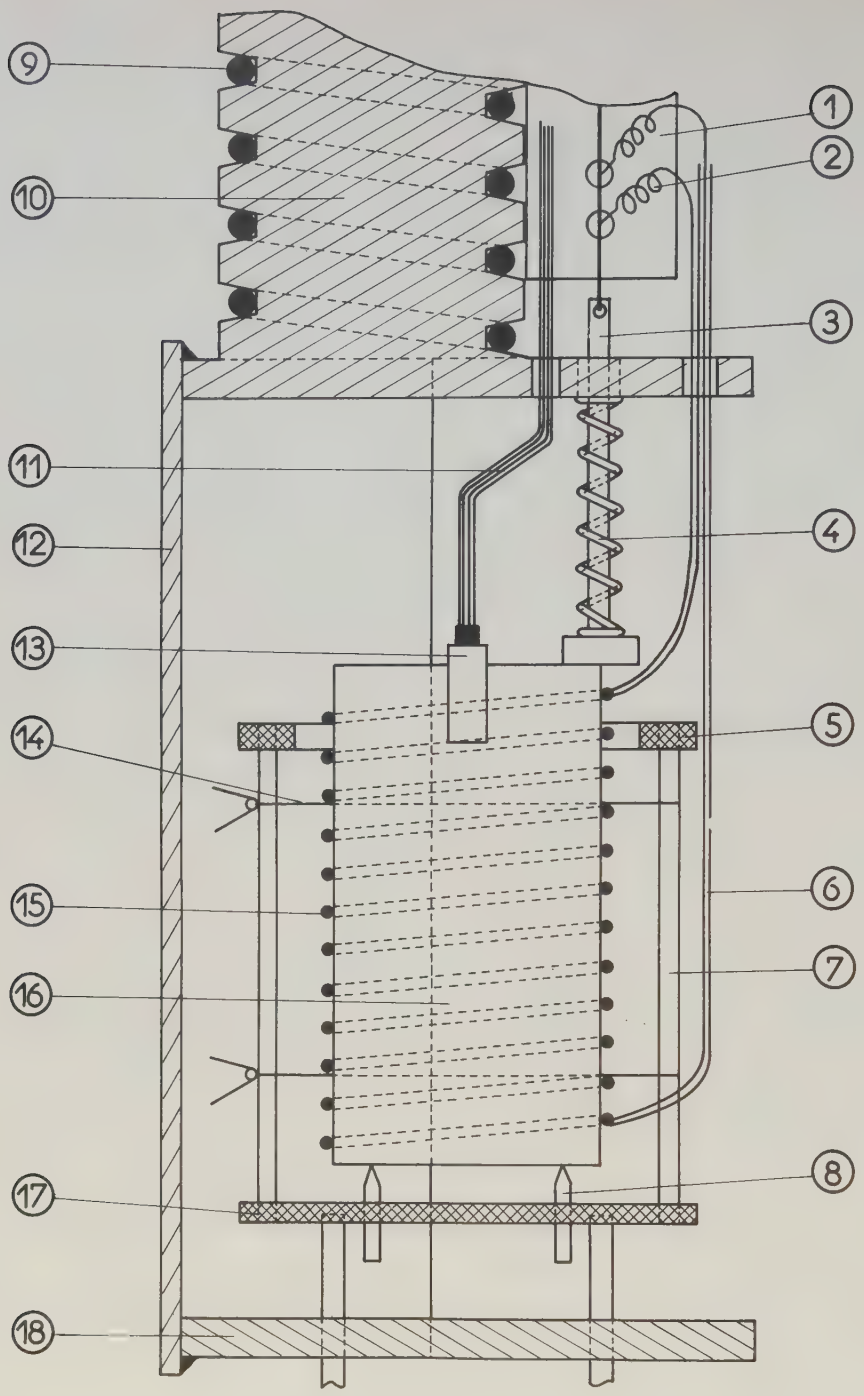


Figure nº II-3 : Montage de l'échantillon

1 - Support en bakélite
2 - Fil supraconducteur
3 - Contact thermique
4 - Ressort
5 - Bague en téflon
6 - Fils chauffage
7 - Tige en cuivre
8 - Pointe en téflon
9 - Fils électriques
10 - Echangeur thermique
11 - Fils thermomètre
12 - Ecran thermique
13 - Thermomètre
14 - Fil en coton
15 - Chauffage échantillon
16 - Echantillon
17 - Plateau en téflon
18 - Plateau inférieur

1) Une partie supérieure qui sera toujours située à la température ambiante. C'est le "chapeau" de la cellule.

2) Une partie inférieure qui devra pouvoir supporter des contraintes thermiques importantes puisqu'elle est destinée à être plongée dans un bain d'hélium 4. C'est la cellule "proprement dite".

La partie supérieure est constituée d'un passage de canne (2) permettant le transfert d'hélium liquide vers le bas de la cellule, ce passage de canne est prolongé d'un tube en acier inoxydable (6) qui guide la canne de transfert. La sortie de pompage (5) est située latéralement et est reliée à la cellule par l'intermédiaire du tube (7). Une jauge Pirani (3) et une jauge à ionisation (4) fabriquées par la société Speedivac et fonctionnant respectivement entre $0\text{-}10^{-3}$ mm de Hg et 10^{-3} - 10^{-8} mm de Hg nous permettent de suivre l'évolution du vide au niveau de la sortie de pompage. Enfin le contact thermique peut être manoeuvré de l'extérieur à l'aide du dispositif (1). L'étanchéité dans cette partie est réalisée à l'aide de joints toriques.

La cellule "proprement dite" est solidaire du "chapeau" par l'intermédiaire du tube de pompage (7) et d'un tube en acier inoxydable (8) de faible section dans lequel passe un fil de nylon reliant le dispositif (1) au contact thermique (14). Notons l'existence le long de ces tubes, d'écrans thermiques (15) qui permettent de limiter l'apport de calories venant de la partie supérieure de la cellule. Un capot mobile (10) constitué par un tube en cuivre fermé à une extrémité et dont l'autre extrémité est munie d'une gorge (9) permet d'isoler l'ensemble, échantillon (13), écran thermique (12) et échangeur thermique (11) du bain d'hélium 4. L'étanchéité au niveau de la gorge (9) est assurée à l'aide d'une soudure au métal de Wood qui est un alliage constitué de 50 % Bi; 25 % Pb 12,5 % Sn, 12,5 % Cd) dont le point de fusion est 70°C, cette température étant atteinte localement par projection d'air chaud.

b) Techniques de fixation et d'isolement de l'échantillon

Une vue détaillée du montage de l'échantillon est donnée figure n°II-3. L'échantillon (16) qui se présente donc sous la forme d'un cylindre de diamètre 16 mm et de hauteur 40-50 mm, porte, enroulé à sa surface, un fil de constantan (15) ayant une résistance de 200 Ω et utilisé comme élément

chauffant. L'élément thermométrique (13) qui est un cristal de germanium dopé à l'arsenic vendu par la société Solitron, est situé dans la cavité cylindrique ménagée au sommet de l'échantillon. Ce dernier repose sur des pointes en téflon (8) dans un dispositif "porte échantillon" constitué par un plateau en téflon (17) relié par de fines tiges en cuivre (7) à une bague en téflon (5). L'échantillon est centré dans le "porte échantillon" par des fils de coton (14).

La résistance chauffante et le thermomètre sont collés sur l'échantillon avec un vernis isolant électriquement et possédant une bonne conductivité thermique (vernis G.E 703). L'écran thermique (12) rend le plateau inférieur (18) solidaire de l'échangeur thermique (10). Le contact thermique est réalisé à l'aide d'un petit piston en cuivre (3) maintenu en contact avec l'échantillon par un ressort (4) travaillant en extension. Les fils de mesures électriques (9) provenant du "chapeau" de la cellule sont enroulés autour de l'échangeur thermique (10) afin d'être amenés à la température de bain d'hélium 4 avant d'être soudés sur une série de contacts électriques eux-mêmes placés sur un support en bakélite (1). Ces contacts électriques sont prolongés par des fils supraconducteurs au dessous de 7°K (2) qui isolent thermiquement les fils d'amenées de courant et de prises de potentiel, respectivement du thermomètre (11) et de la résistance chauffante (6), du reste de la cellule.

c) Cryoaimant

Les caractéristiques techniques du cryoaimant ont été décrites par P. BELOUGNE[3] ; rappelons-en les points essentiels :

L'ensemble de la cellule est situé dans un double cryostat. Elle est fixée par l'intermédiaire de son "chapeau" à l'extrêmité supérieure du cryostat interne. Un dispositif de pompage au dessus du bain d'hélium 4 du cryostat interne permet de faire varier la température de l'échantillon entre 4,3°K et 1,3°K. Une bobine supraconductrice en Nb-Sn crée au niveau de l'échantillon un champ magnétique homogène pouvant varier de 0 à 50 Kgauss. Cette bobine est placée dans le cryostat externe et est alimentée par une stabilisation en intensité de 6V-200A.

d) Dispositifs de mesure

L'échantillon est donc placé dans la cellule sous un vide voisin de 10^{-6} mm de Hg. Il est amené à la température du bain d'hélium liquide grâce au contact thermique. Il est ensuite isolé thermiquement de la cellule. La manipulation se divise alors en deux parties mises en évidence sur le schéma synoptique (figure n°II-4).

- Mesure de la variation de température ΔT

Nous avons choisi comme élément thermométrique des résistances au germanium ayant subi un dopage graduel à l'arsenic, fournies par les sociétés SOLITRON et C.G.E. Ces thermomètres ont été étalonnés en fonction de la pression de vapeur du bain d'hélium 4 et de la valeur du champ magnétique appliqué [2]. A l'aide du pont de mesure BIDDLE on peut mesurer par une méthode d'opposition la tension aux bornes du thermomètre ou de la résistance étalon. Le détecteur de Zéro KEITHLEY couplé à un enregistreur PHILIPS nous permet de suivre la variation de la tension aux bornes et par conséquent l'évolution de la température, du thermomètre.

- Mesure du pulse de chaleur ΔQ

La résistance chauffante placée sur l'échantillon et une résistance étalon plongée dans un bain d'azote liquide sont alimentées par une batterie. Les mesures des tensions aux bornes de ces résistances et du temps de chauffage nous permettent d'obtenir la quantité de chaleur fournie à l'échantillon ($\Delta Q = V.I.\Delta t.$).

II-3 - Evaluation des pertes de chaleur

Examinons tout d'abord les différents processus permettant d'échanger de la chaleur. Un transfert de chaleur peut s'effectuer, par conduction à travers des gaz sous faibles pressions, par radiation et par conduction à travers plusieurs solides. Ce dernier processus est décrit par la loi de refroidissement de NEWTON. Si on considère deux corps respectivement à la température T_2

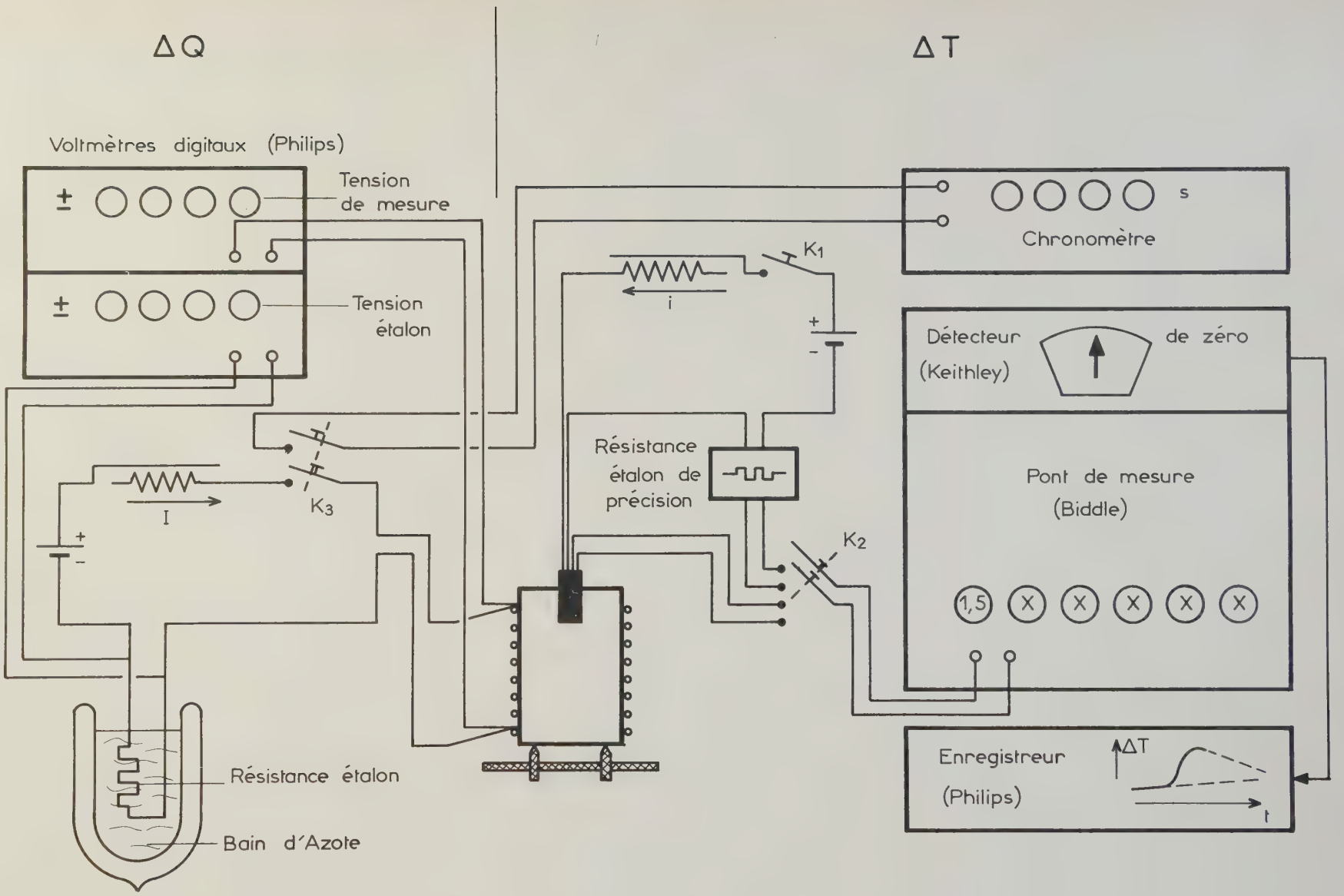


Figure n°II-4 : Schéma synoptique du dispositif électrique.

et T_1 ($T_2 > T_1$) le transfert de chaleur du premier vers le second par unité de temps soit $\dot{q}$ est donné par la relation[4] :

$$\dot{q} = K(T_2 - T_1)$$

K : conductance thermique entre les deux corps, considérée comme constante dans le domaine de température qui nous intéresse[1].

La chaleur transférée par radiation entre deux corps aux températures T_2 et T_1 est proportionnelle à :

$$T_2^4 - T_1^4 = (T_2 - T_1)(T_2^3 + T_2^2 T_1 + T_1^2 T_2 + T_1^3)$$

où l'on peut écrire :

$$T_2^3 + T_2^2 T_1 + T^2_1 T_2 + T^3_1 = 4T^3_m \left[1 + \left(\frac{T_2 - T_1}{2T_m} \right)^2 \right]$$

$$\text{avec } T_m = \frac{T_2 + T_1}{2}$$

Aux basses températures, lorsque la différente de température entre l'échantillon et l'écran thermique est inférieure à quelques degrés, la contribution de la radiation aux pertes thermiques peut être négligée puisqu'elle est proportionnelle au cube de la température moyenne.

Lorsque l'on opère sous un vide voisin de 10^{-6} mm de Hg, on peut négliger les pertes de chaleur par conduction dans le gaz résiduel. Il apparait donc que les pertes de chaleur, dans les conditions ainsi définies, proviennent principalement de la conductivité thermique des fils électriques du chauffage et du thermomètre ainsi que des contacts solide-solide entre l'échantillon et le porte-échantillon.

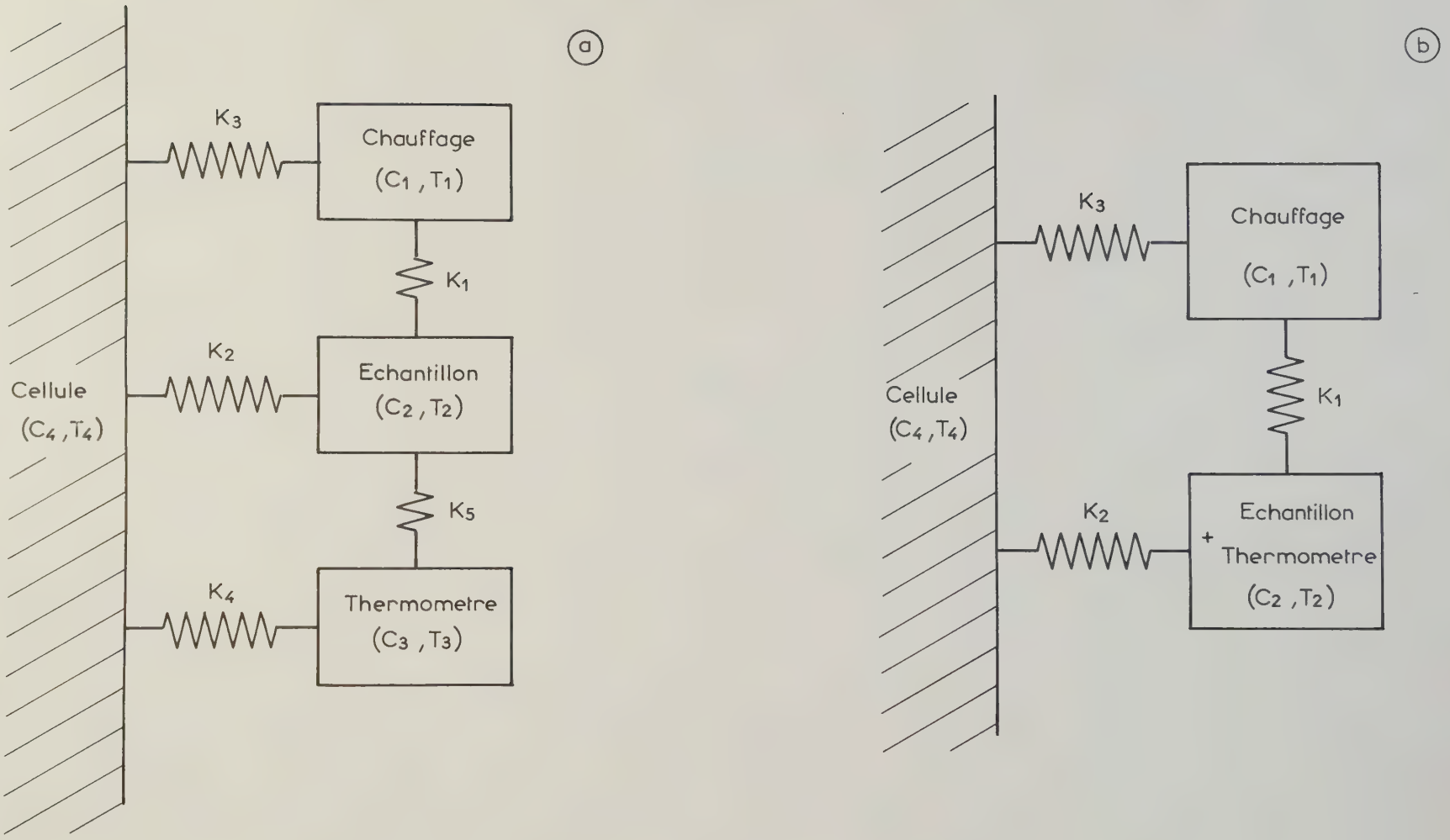

a
K3
Chauffage
(C1 , T1)
K1
K2
Cellule
(C4 , T4)
Echantillon
(C2 , T2)
K5
K4
Thermometre
(C3 , T3)
b
K3
Chauffage
(C1 , T1)
Cellule
(C4 , T4)
K1
K2
Echantillon
+
Thermometre
(C2 , T2)

Figure II_5

Considérons un modèle nous permettant d'examiner les solutions des équations différentielles provenant de l'application de la loi de NEWTON pour les échanges thermiques entre l'échantillon, la résistance chauffante, le thermomètre et la cellule (voir figure II-5(a).

Soient $K_i (i = 1,2,3,4,5)$ les différentes conductances thermiques que l'on suppose constantes. La résistance chauffante est caractérisée par sa température T_1 et sa capacité calorifique C_1 ; l'échantillon par sa température T_2 et sa capacité calorifique C_3. On admet que la température T_4 de la cellule est constante.

On pose :

$$\theta_1 = T_1 - T_4$$

$$\theta_2 = T_2 - T_4$$

$$\theta_3 = T_3 - T_4$$

Si on écrit que la quantité de chaleur reçue est égale à la quantité de chaleur perdue respectivement pour, la résistance chauffante, l'échantillon et le thermomètre, on obtient les équations suivantes :

$$(1) \qquad \frac{d\theta_1}{dt} + \frac{K_1 + K_3}{C_1}\theta_1 - \frac{K_1}{C_1}\theta_2 = \frac{P(t)}{C_1}$$

$$(2) \qquad \frac{d\theta_2}{dt} + \frac{K_1 + K_2 + K_4}{C_2}\theta_2 - \frac{K_1}{C_2}\theta_1 - \frac{K_5}{C_2}\theta_3 = 0$$

$$(3) \qquad \frac{d\theta_3}{dt} + \frac{K_4 + K_5}{C_3}\theta_3 - \frac{K_5}{C_3}\theta_2 = 0$$

P(t) : Energie électrique fournie par le chauffage.

Nous sommes donc en présence d'un système de trois équations différentielles du premier ordre.

Du point de vue pratique on a choisi un thermomètre possédant une très faible capacité calorifique ($C_3 \ll C_2$) que l'on peut négliger lors du calcul de la chaleur spécifique de l'échantillon. De plus ce thermomètre est en très bon contact thermique avec l'échantillon, et pratiquement isolé de la cellule ($K_5 \gg K_4$) on peut donc toujours admettre que l'échantillon et le thermomètre sont à la même température ($T_2 = T_3$). Considérons l'ensemble : échantillon et thermomètre à la température T_2 et de capacité calorifique $C_3 + C_2 \simeq C_2$ (figure II-5(b).

Il faut donc étudier le système simplifié d'équations :

$$(4) \qquad \frac{d\theta_1}{dt} + \frac{K_1 + K_3}{C_1}\,\theta_1 - \frac{K_1}{C_1}\,\theta_2 = \frac{P(t)}{C_1}$$

$$(5) \qquad \frac{d\theta_2}{dt} + \frac{K_1 + K_2}{C_2}\,\theta_2 - \frac{K_1}{C_1}\,\theta_1 = 0$$

Si on admet que P(t) est constante dans l'intervalle de temps considéré, les solutions de ce système d'équations différentielles du premier ordre peuvent s'écrire[1] :

$$(6) \quad \theta_1 = C_1 \exp(-m_1 t) + C_2 \exp(-m_2 t) + P \cdot \frac{K_1 + K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_2 \cdot K_3 + K_3 \cdot K_1}$$

$$(7) \quad \theta_2 = C'_1 \exp(-m_1 t) + C'_2 \exp(-m_2 t) + P \cdot \frac{K_1}{K_1 \cdot K_2 + K_2 \cdot K_3 + K_3 \cdot K_1}$$

Les constantes C_1, C_2, C'_1 et C'_2 sont déterminées par les conditions initiales.

m_1 et m_2 sont données par la relation :

$$m = +\frac{1}{2}\left(\frac{K_1 + K_3}{C_1} + \frac{K_1 + K_2}{C_2}\right) \pm \frac{1}{2}\left[\left(\frac{K_1 + K_3}{C_1} + \frac{K_1 + K_2}{C_2}\right)^2 - 4.\frac{K_1.K_2 + K_2K_3 + K_3K_1}{C_1 \cdot C_2}\right]^{1/2}$$

Si on admet que : $K_1 \gg K_3$

$K_1 \gg K_2$

$C_2 \gg C_1$

et en négligeant les termes d'ordre supérieur à un, par rapport à K_2/K_1, K_3/K_1 et C_1/C_2, on peut écrire :

$$m_1 = + \frac{K_2 + K_3}{C_1 + C_2}$$

$$m_2 = + \frac{K_1}{C_1}\left(1 + \frac{C_1}{C_2} + \frac{K_3}{K_1}\right)$$

Il apparait alors que le système évolue avec deux constantes de temps m_1^{-1} et m_2^{-1} de valeurs très différentes $m_1 \ll m_2$.

On admet pour plus de simplicité que : $\theta_1 = \theta_2 = 0$ pour $t = 0$. Pour les valeurs de t telles que $m_1.t \ll 1$ les équations (6) et (7), peuvent s'écrire :

$$(8)\quad \theta_2 = \frac{P}{C_2}\left(1 - \frac{C_1}{C_2} - \frac{K_3}{K_1}\right)t - \frac{P}{K_1} \cdot \frac{C_1}{C_2}\left(1 - \frac{2C_1}{C_2} - \frac{2K_3}{K_1}\right)\left[1 - \exp(-m_2 t)\right]$$

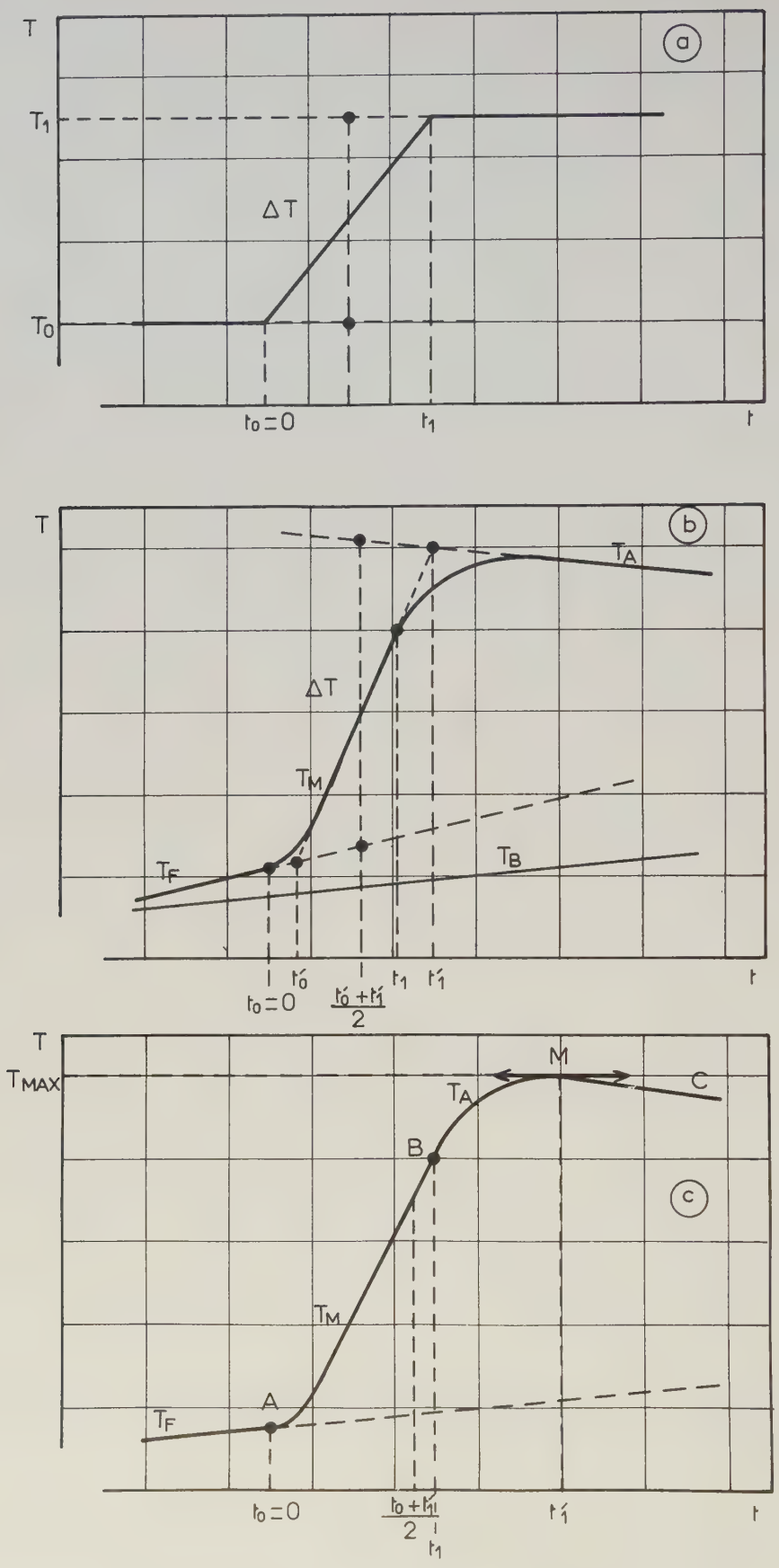

T
a
T1
ΔT
T0
t0=0
t1
t
T
b
TA
ΔT
TM
TF
TB
t0=0
t'0
(t0+t'1)/2
t1
t'1
t
T
TMAX
M
C
TA
B
c
TM
A
TF
t0=0
(t0+t'1)/2
t1
t'1
t

Figure II - 6

$$(9) \quad \theta_1 = \frac{P}{C_2}\left(1 - \frac{C_1}{C_2} - \frac{2K_3}{K_1}\right)t + \frac{P}{K_1}\left(1 - \frac{2C_1}{C_2} - \frac{K_3}{K_1}\right)\left[1 - \exp(-m_2 t)\right]$$

L'analyse de l'équation (8) relative à la variation de la température de l'échantillon montre, une croissance exponentielle de celle-ci, suivie d'une variation linéaire en fonction du temps.

Si on admet qu'à un instant t_f la puissance électrique P(t) passe de P(t) = P = Cte à P(t) = 0. On obtient :

$$\theta_2 = \frac{-K_1 \cdot \Delta\theta_f + K_2 \cdot \theta_f}{C_2(m_2 - m_1)}\left[\exp\left[m_1(t-t_1)\right] - \exp\left[m_2(t-t_1)\right]\right] - \theta_f\left(\frac{m_2 \cdot \exp\left[m_1(t-t_1)\right] - m_1 \cdot \exp\left[m_2(t-t_1)\right]}{m_2 - m_1}\right)$$

θ_f : température de l'échantillon à $t = t_f$

$\theta_f + \Delta\theta_f$: température du chauffage à $t = t_f$

Il apparait donc que la température de l'échantillon passe rapidement par un maximum pour décroître ensuite exponentiellement . La courbe de variation thermique ainsi obtenue est représentée sur la figure n°II-6(b) où les paramètres utilisés ont la signification physique suivante :

t_o début du chauffage

T_B variation de la température de la cellule

T_F " " de l'échantillon avant le chauffage.

T_M variation de la température de l'échantillon pendant le chauffage

T_A Variation de la température de l'échantillon après le chauffage.

Nous sommes dans les conditions envisagées par KEESOM et KOK[5] : bonne conductivité thermique de l'échantillon mais conditions d'isolement thermique imparfaites. Nous pouvons, dans ce cas là, utiliser leur méthode de dépouillement des pulses de température déjà utilisée par LEMERLE[2].

II-4 Influence de la conductivité thermique de l'échantillon

Si le corps solide étudié possède en outre une faible conductivité thermique il apparait un grandiant thermique radial à l'intérieur de l'échantillon. VASILEFF[6] a étudié théoriquement le problème et a proposé une méthode de dépouillement de la courbe de variation thermique enregistrée (figure II-6(c)).

Définissons les grandeurs physiques importantes de ce type de perte de chaleur.

AB période de chauffage
BMC période de refroidissement
t_o début du chauffage
t_1 arrêt du chauffage
t'_1 maximum de température

On admet que l'échantillon est une section d'un cylindre infini caractérisé par :

k conductivité thermique de l'échantillon
r_o rayon du cylindre
l longueur de l'échantillon
f densité de l'échantillon
C chaleur spécifique

L'équation de la conduction thermique est[4] :

$$(10)\quad \frac{\partial^2 \theta(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial \theta(r,t)}{\partial r} - \frac{1}{D}\,\frac{\partial \theta(t,t)}{\partial t} = 0$$

$\theta(r,t)$: différence entre la température de l'échantillon et du milieu extérieur.

r : distance du point considéré au centre de l'échantillon.

$D = k/f.C.$ diffusivité thermique de l'échantillon. Après calculs on obtient en effet[6] :

$$(11)\quad \Psi = (0{,}403/B).(1 - \exp \Psi).\ \mathrm{Log}\left[0{,}403.(1-\exp \Psi)\right]$$

avec $$(12)\quad B = (t_1'/t_1 - 1)/\ 1 - \theta(0,t_1)/\theta(0,t_1')$$

et $$(13)\quad \Psi = - K.t_1/C'$$

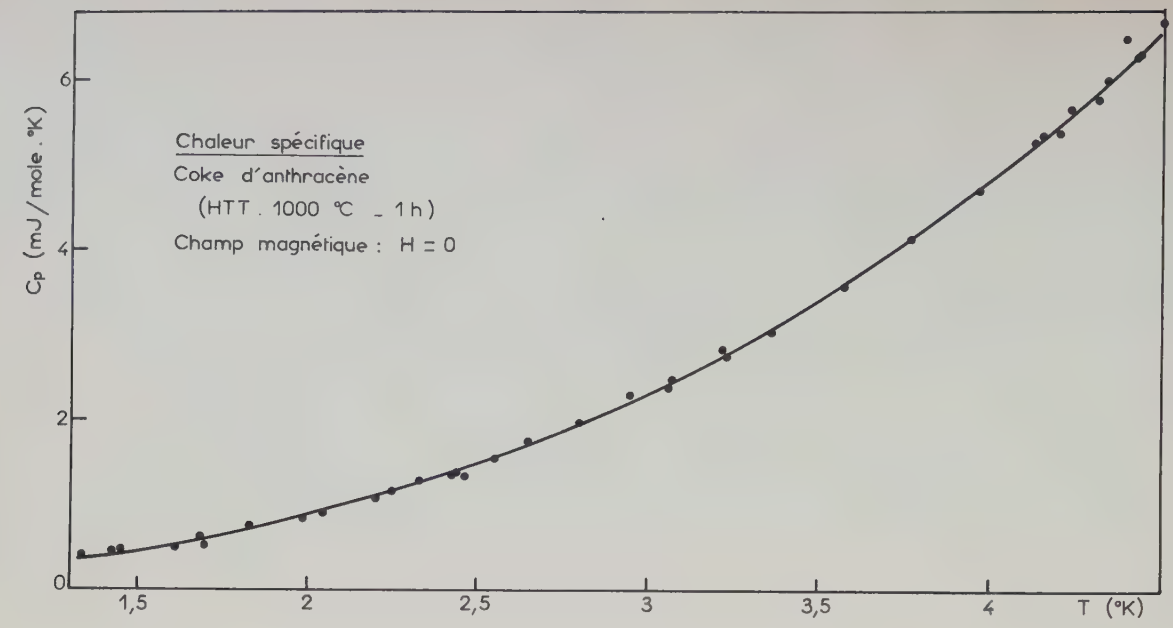
$$(14)\quad K = Q/\theta(0,t_1').\ (1 - \exp \Psi).\ \exp(\Psi.(t_1' - t_1)/t_1)$$

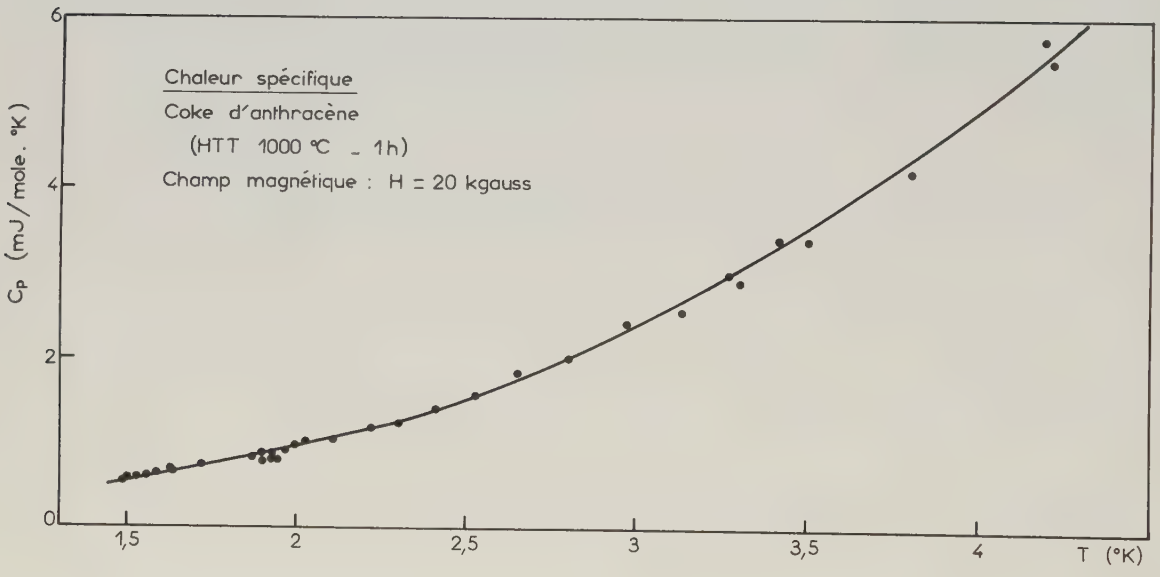
K : conductance thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur

Q : quantité de chaleur fournie à l'échantillon

L'étude de la fonction (11) montre qu'il existe toujours une solution unique négative qui peut être obtenue par la méthode des approximations successives. A partir de cette solution on peut calculer K par la relation (14) et déduire C', capacité calorifique, de la relation (13).

VASILEFF montre que, lorsque la conductivité thermique de l'échantillon devient très grande, les équations proposées se réduisent à celles de KEESOM et KOK[5]. On peut alors utiliser la méthode de dépouillement décrite au paragraphe précédent.


Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT . 1000 °C _ 1 h)
Champ magnétique : H = 0
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
2
4
6
1,5
2
2,5
3
3,5
4


Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 1000 °C _ 1 h)
Champ magnétique : H = 20 kgauss
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
2
4
6
1,5
2
2,5
3
3,5
4

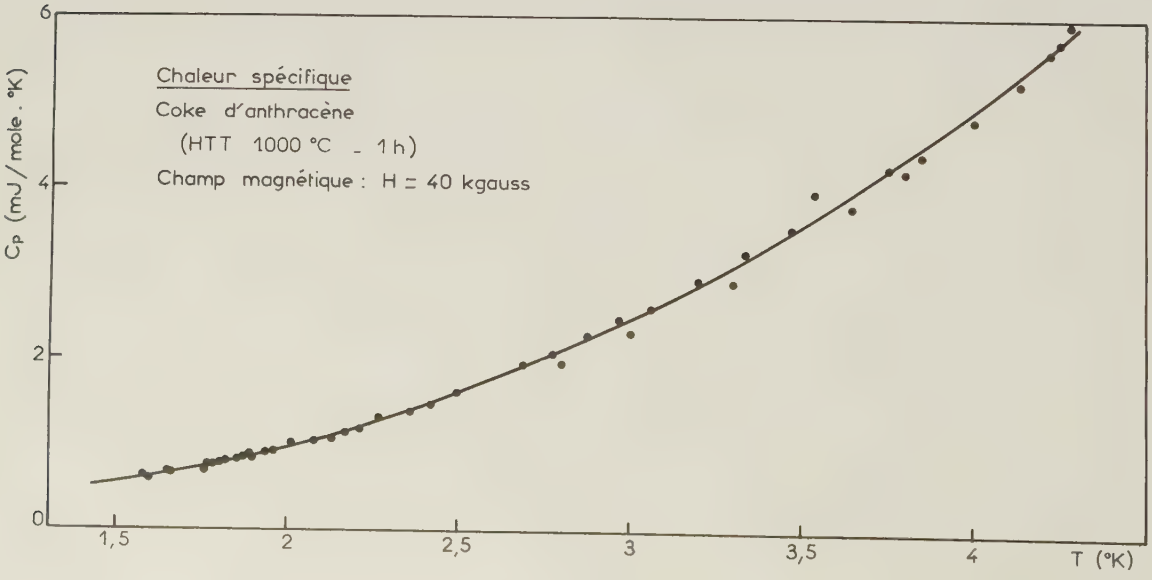
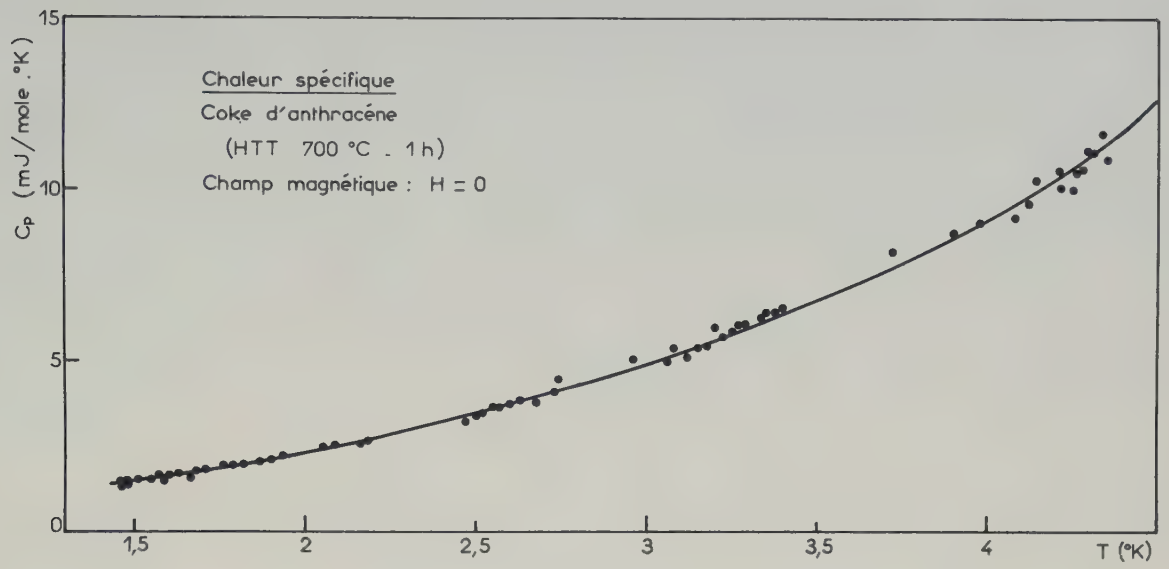

Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 1000 °C _ 1 h)
Champ magnétique : H = 40 kgauss
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
2
4
6
1,5
2
2,5
3
3,5
4

Figure II _ 7


Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 700 °C . 1 h)
Champ magnétique : H = 0
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
5
10
15
1,5
2
2,5
3
3,5
4

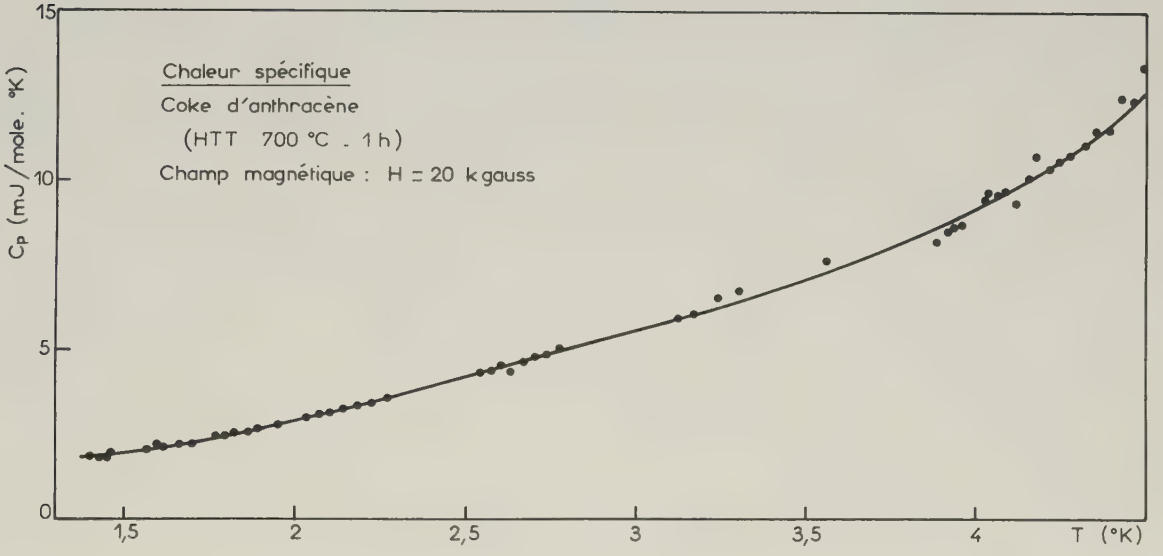
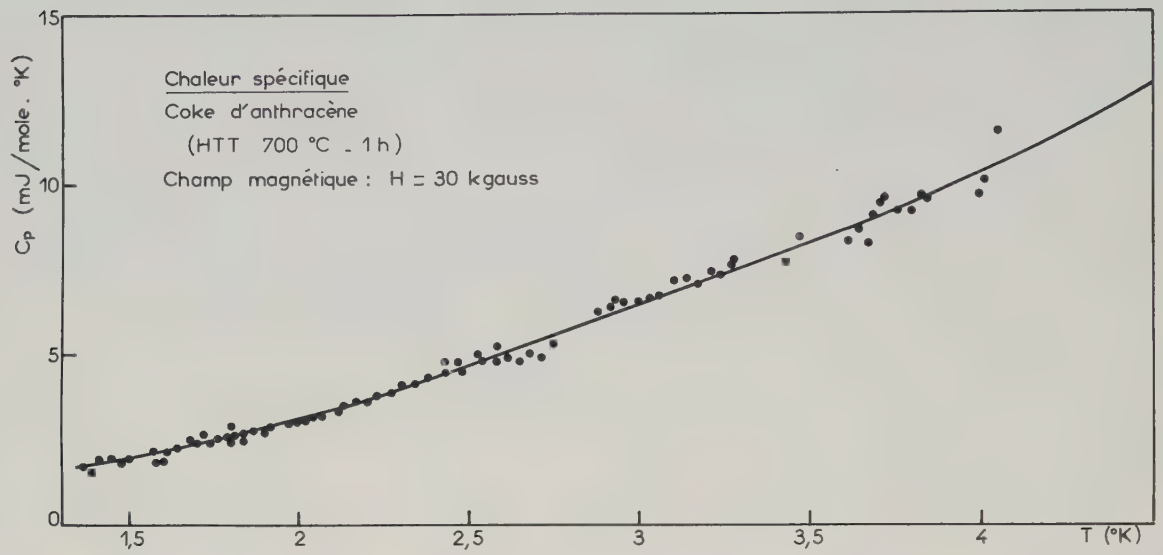

Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 700 °C . 1 h)
Champ magnétique : H = 20 k gauss
Cp (mJ/mole. °K)
T (°K)
0
5
10
15
1,5
2
2,5
3
3,5
4

Figure II - 8


Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 700 °C - 1 h)
Champ magnétique : H = 30 kgauss
Cp (mJ/mole . °K)
15
10
5
0
1,5
2
2,5
3
3,5
4
T (°K)

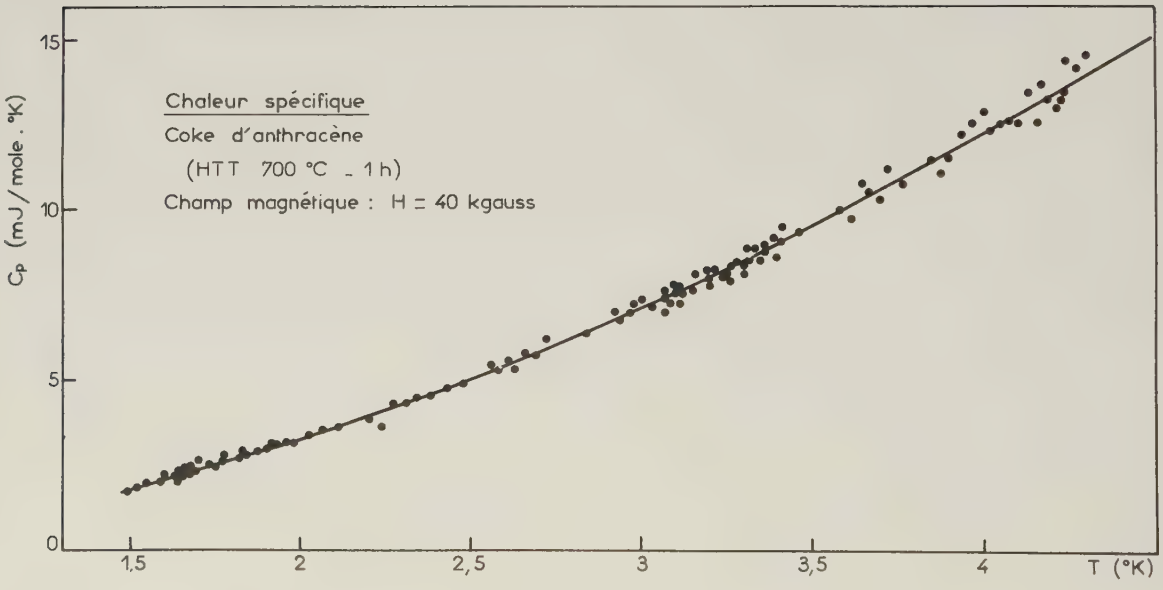

Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 700 °C - 1 h)
Champ magnétique : H = 40 kgauss
Cp (mJ/mole . °K)
15
10
5
0
1,5
2
2,5
3
3,5
4
T (°K)

Figure II - 9

Au cours de nos expériences nous avons été amenés à utiliser les deux méthodes. Pour l'échantillon le plus conducteur (HTT = 1000°C) la méthode de KEESOM et KOK est applicable mais il a été nécessaire d'employer la méthode de VASILEFF pour les deux autres échantillons (HTT = 700°C et 500°C.

Tous les calculs nécessaires ont été effectués sur ordinateur (Digital P.D.P.8).

III-RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA CHALEUR SPECIFIQUE

Les résultats expérimentaux obtenus pour les différents échantillons sont fournis, sous forme de tableaux, en annexe.

Nous avons tracé, figure n°II-7, pour les valeurs suivantes du champ magnétique H = 0,20 et 40 Kgauss, la variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon n°I (HTT = 1000°C - 1h). La chaleur spécifique exprimée en mJ/mole°K varie de 0,6 à 6 lorsque la température évolue de 1,4 à 4,5°K. Quelle que soit la valeur du champ magnétique, lorsque l'on porte $\Delta C_H = C_{(H)} - C_{(H=0)}$ (voir figure II-10), on note qu'il existe, à la limite de précision de nos mesures, une très faible composante magnétique de la chaleur spécifique sur cet échantillon.

En ce qui concerne l'échantillon n°II (HTT = 700°C - 1h), nous avons tracé, figures n°II-8 et II-9, pour les valeurs suivantes du champ magnétique: H = 0,20, 30 et 40 Kgauss, les différentes courbes C=f(T°K). La chaleur spécifique varie entre 2 et 15 mJ/mole°K, lorsque la température varie de 1,4 à 4,5°K et suivant le champ magnétique utilisé. Afin de mettre en évidence la composante magnétique de la chaleur spécifique, nous avons tracé figure n°II-10 la différence $\Delta C_{(H)} = C_{(H)} - C_{(H=0)}$, en fonction de la température. $\Delta C_{(H)}$ est toujours exprimée en mJ/mole°K. Il apparait donc une chaleur spécifique d'origine magnétique présentant un maximum. Ce maximum diminue d'amplitude et se déplace vers les basses températures lorsque le champ magnétique appliqué décroît.

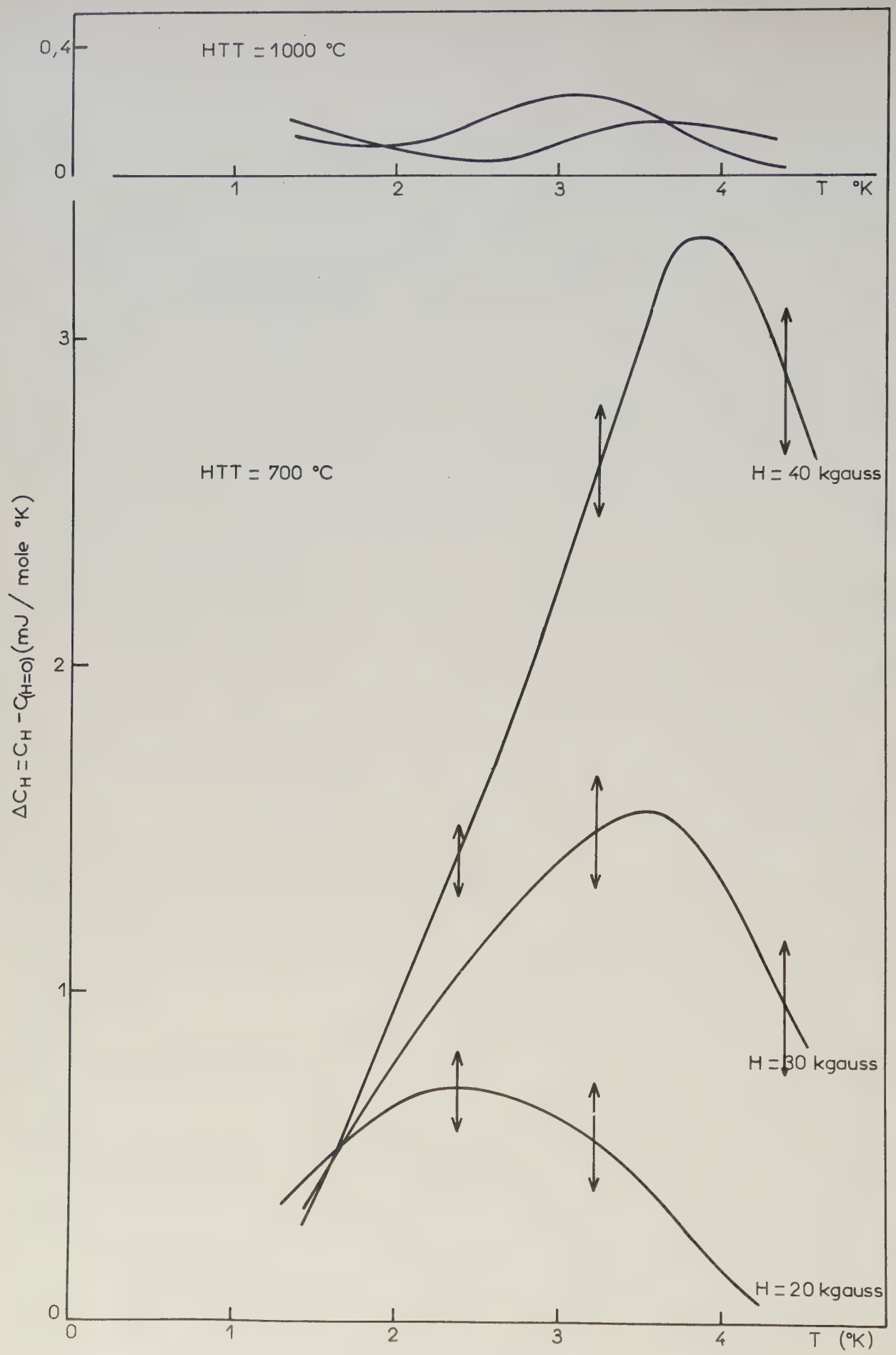
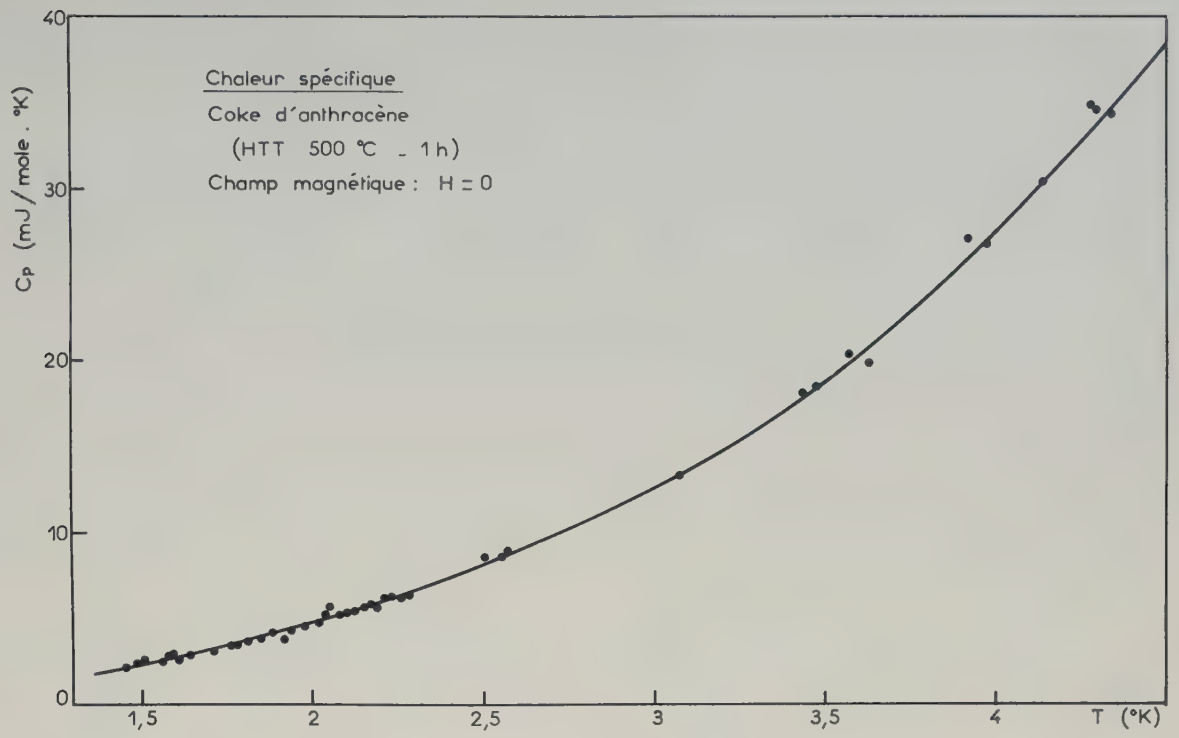

HTT = 1000 °C
0,4
0
1
2
3
4
T °K
HTT = 700 °C
H = 40 kgauss
H = 30 kgauss
H = 20 kgauss
ΔC_H = C_H - C_(H=0) (mJ / mole °K)
0
1
2
3
4
T (°K)

Figure II .10


Chaleur spécifique
Coke d'anthracène
(HTT 500 °C _ 1 h)
Champ magnétique : H = 0
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
10
20
30
40
1,5
2
2,5
3
3,5
4

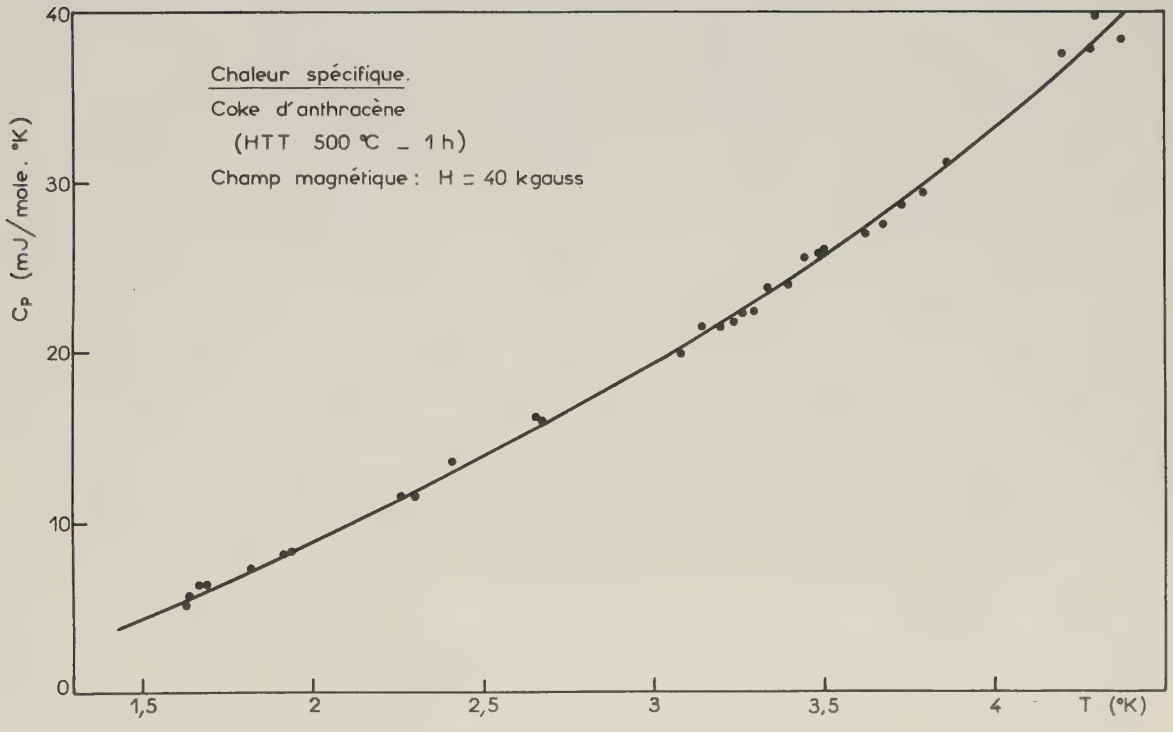

Chaleur spécifique.
Coke d'anthracène
(HTT 500 °C _ 1 h)
Champ magnétique : H = 40 kgauss
Cp (mJ/mole . °K)
T (°K)
0
10
20
30
40
1,5
2
2,5
3
3,5
4

Figure II . 11

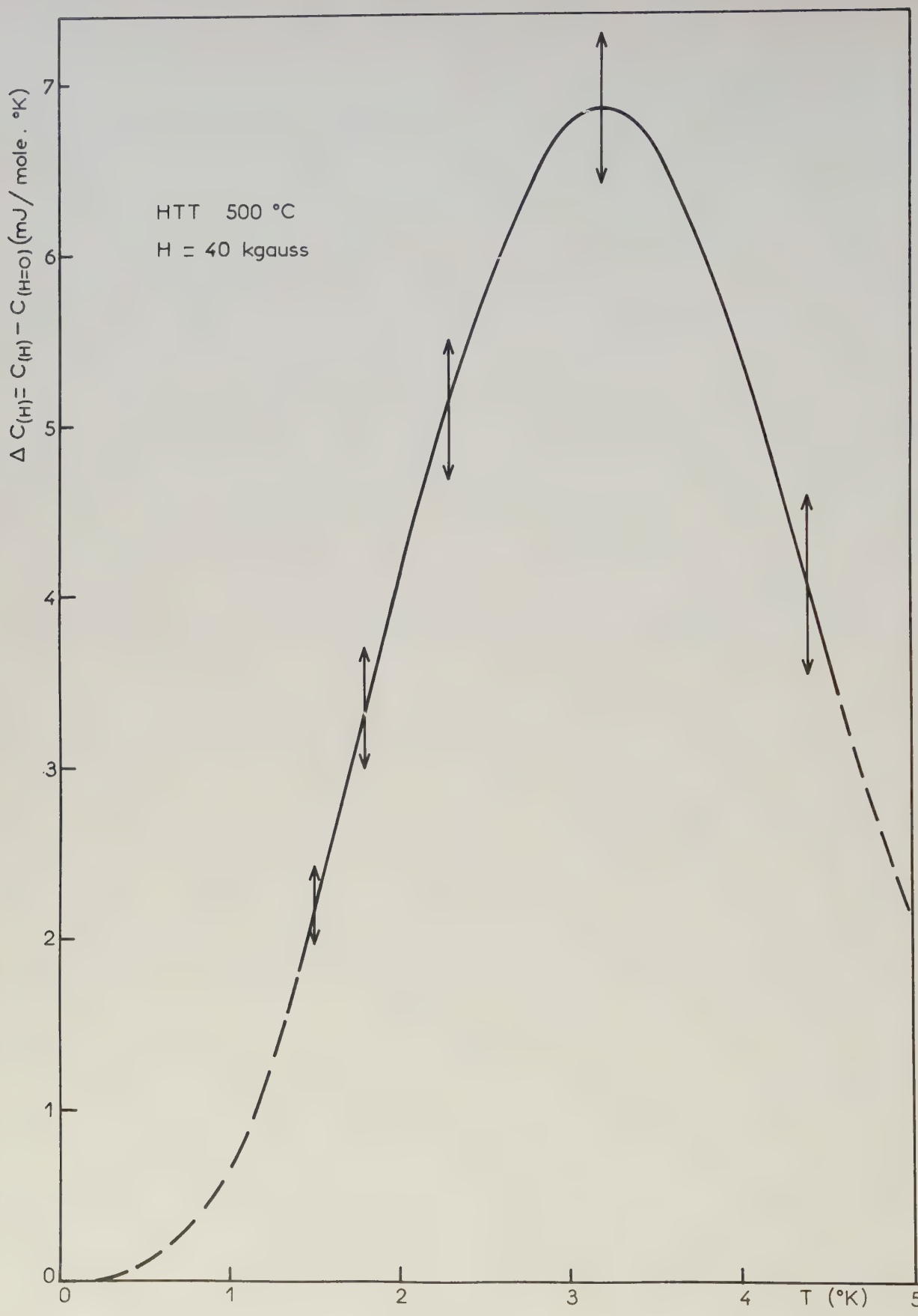


Figure II - 12

Nous avons enfin, porté les résultats relatifs à l'échantillon n°III(HTT=500°C-1h) figures n°II-11 et II-12.

Figure n°II-11 nous avons tracé C(mJ/mole°K)=f(T°K) pour les valeurs suivantes du champ magnétique H = 0 et 40Kgauss ; la chaleur spécifique varie de 3 à 40 mJ/mole°K toujours dans le même domaine de température.

Figure n°II-12 nous avons porté $\Delta C_{(H)} = C - C_{(H=0)}$. Ce qui nous a permis de mettre en évidence une anomalie magnétique de la chaleur spécifique, passant par un maximum égal à 6,8 mJ/mole°K pour une température de 3,2°K, comparable à celle trouvée sur l'échantillon n°II.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur les trois échantillons entre 2°K et la température ambiante. Pour cela nous avons utilisé une balance magnétique mise au point au laboratoire et qui est décrite par B. LAMBERT[7].

Nous avons porté, pour chacun des échantillons, la susceptibilité totale moyenne en fonction de l'inverse de la température $\overline{\chi_t} = f(1/T)$. (figure n°II-13). L'extrapolation à l'origine de ces droites fournit la susceptibilité diamagnétique moyenne, $\overline{\chi}_{dia}$. On obtient ainsi pour les échantillons I, II, et III, respectivement :

$$\chi_d = 0{,}92 \pm 0{,}02 \ ; \ 0{,}53 \pm 0{,}02 \ ; \ 0{,}56 \pm 0{,}02 \ ; \ 10^{-6} \text{ uem CGS}$$

En soustrayant point par point la composante diamagnétique nous avons pu alors tracer la susceptibilité paramagnétique χ_p, en fonction de la température. (figure n°II-14). La représentation en coordonnées logarithmiques montre qu'une relation s'apparantant à la loi de Curie est suivie. Cependant les pentes des droites tracées apparaissent différentes pour les trois échantillons ; nous examinerons ce problème lors de l'interprétation des résultats obtenus.

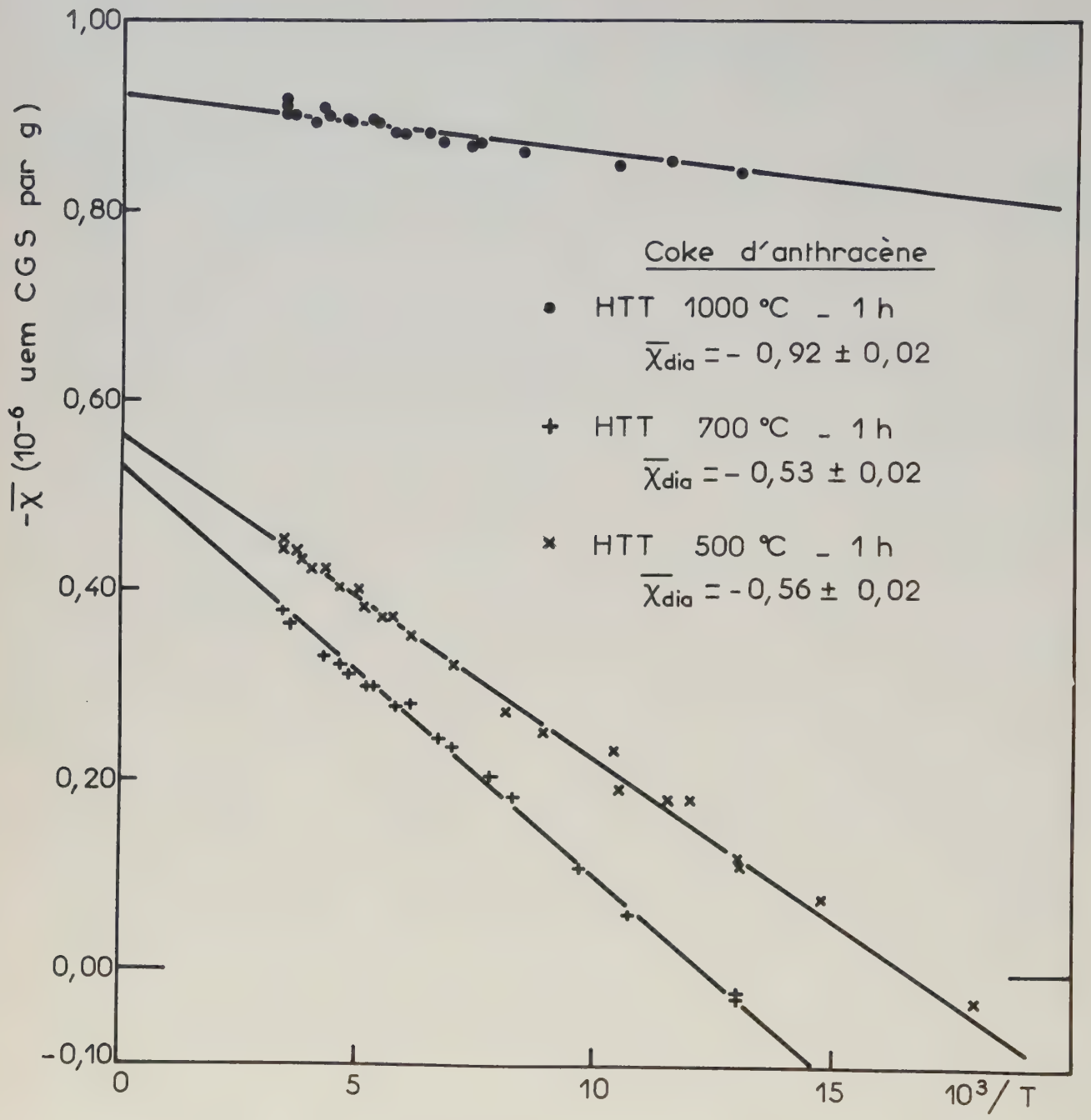

1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
-0,10
0
5
10
15
$10^3/T$
$-\overline{\chi}$ (10^{-6} uem CGS par g)
Coke d'anthracène
• HTT 1000 °C _ 1 h
$\overline{\chi}_{dia} = -0,92 \pm 0,02$
+ HTT 700 °C _ 1 h
$\overline{\chi}_{dia} = -0,53 \pm 0,02$
× HTT 500 °C _ 1 h
$\overline{\chi}_{dia} = -0,56 \pm 0,02$

Figure II - 13

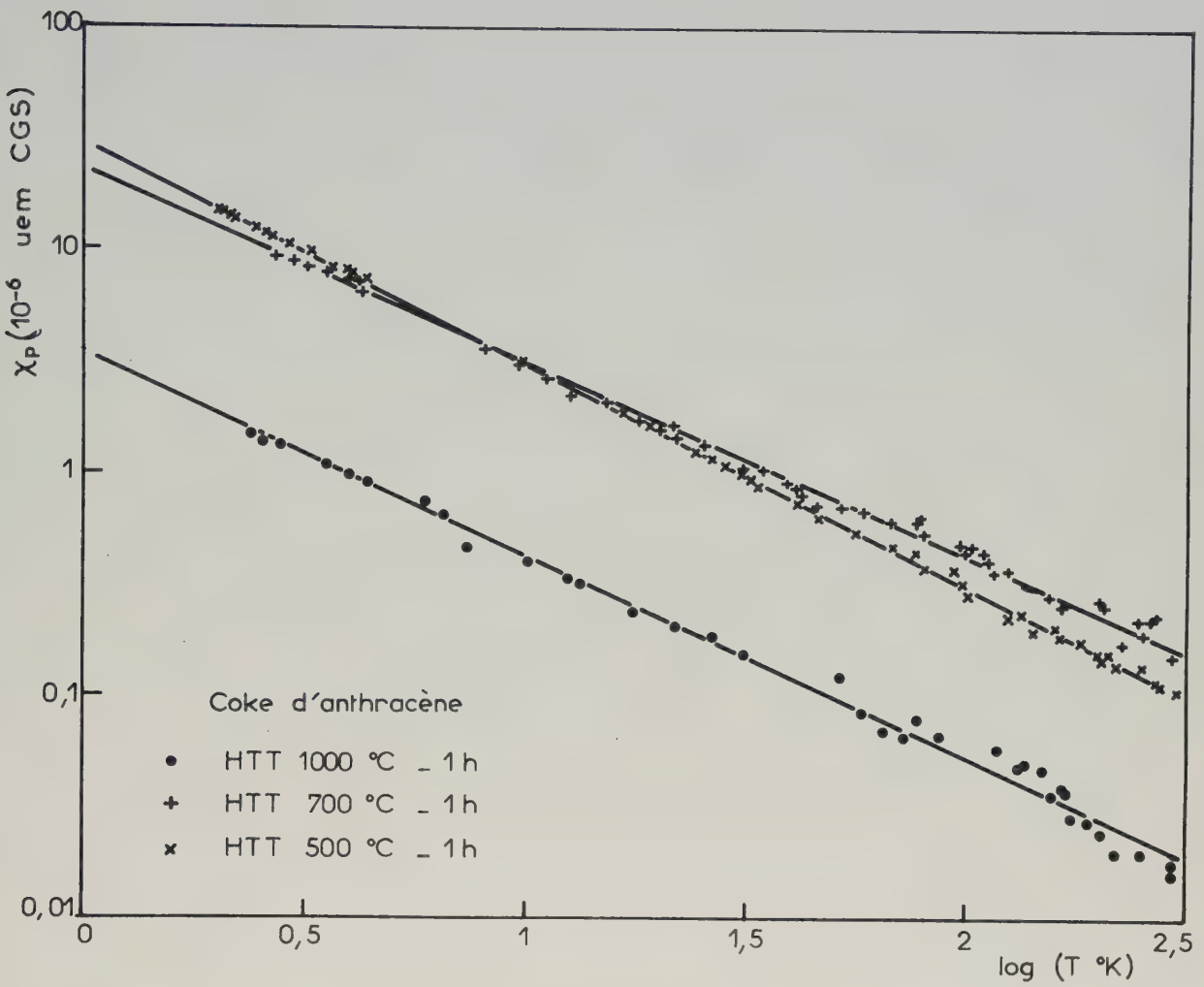

100
10
1
0,1
0,01
χ_p (10^{-6} uem CGS)
Coke d'anthracène
HTT 1000 °C _ 1 h
HTT 700 °C _ 1 h
HTT 500 °C _ 1 h
0
0,5
1
1,5
2
2,5
log (T °K)

Figure II - 14

BIBLIOGRAPHIE

1) J.P.Mc CULLOUGH, DONALD W. SCOTT - Experimental thermodynamics, vol I (London Butterworths)

2) M.Y. LEMERLE, Thèse de troisième cycle (Bordeaux 1971)

3) P. BELOUGNE, Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux 1970 -

4) H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, Conduction of heat in solids (Oxford 1959)

5) W.H. KEESOM et J.A. KOK, Leiden Communication 219c

6) H.D. VASILEFF, Journal of applied Physics vol 23, n°9 septembre 1952

7) B. LAMBERT, Thèse de 3ème Cycle (Bordeaux 1970)

TROISIEME PARTIE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons tout d'abord effectuer une analyse globale des résultats expérimentaux obtenus et nous proposerons ensuite un modèle simple qui permet de rendre compte, dans une certaine mesure, des anomalies de chaleur spécifique observées.

I - ANALYSE DES PHENOMENES OBSERVES

Elle se divise en deux grandes parties :

1) Analyse de la variation thermique de la chaleur spécifique en fonction du degré d'amorphicité du solide (variation de HTT).

2) Analyse de l'influence du champ magnétique.

I-1 Chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique

D'après la théorie classique de la chaleur spécifique aux basses températures d'un solide cristallin conducteur, la relation suivante doit être vérifiée :

$$C = \gamma T + \alpha T^3 \qquad (1)$$

ou

$$C/T = \gamma + \alpha T^2$$

(Voir première partie; équations (13)(15) pour la signification physique des paramètres α et γ).

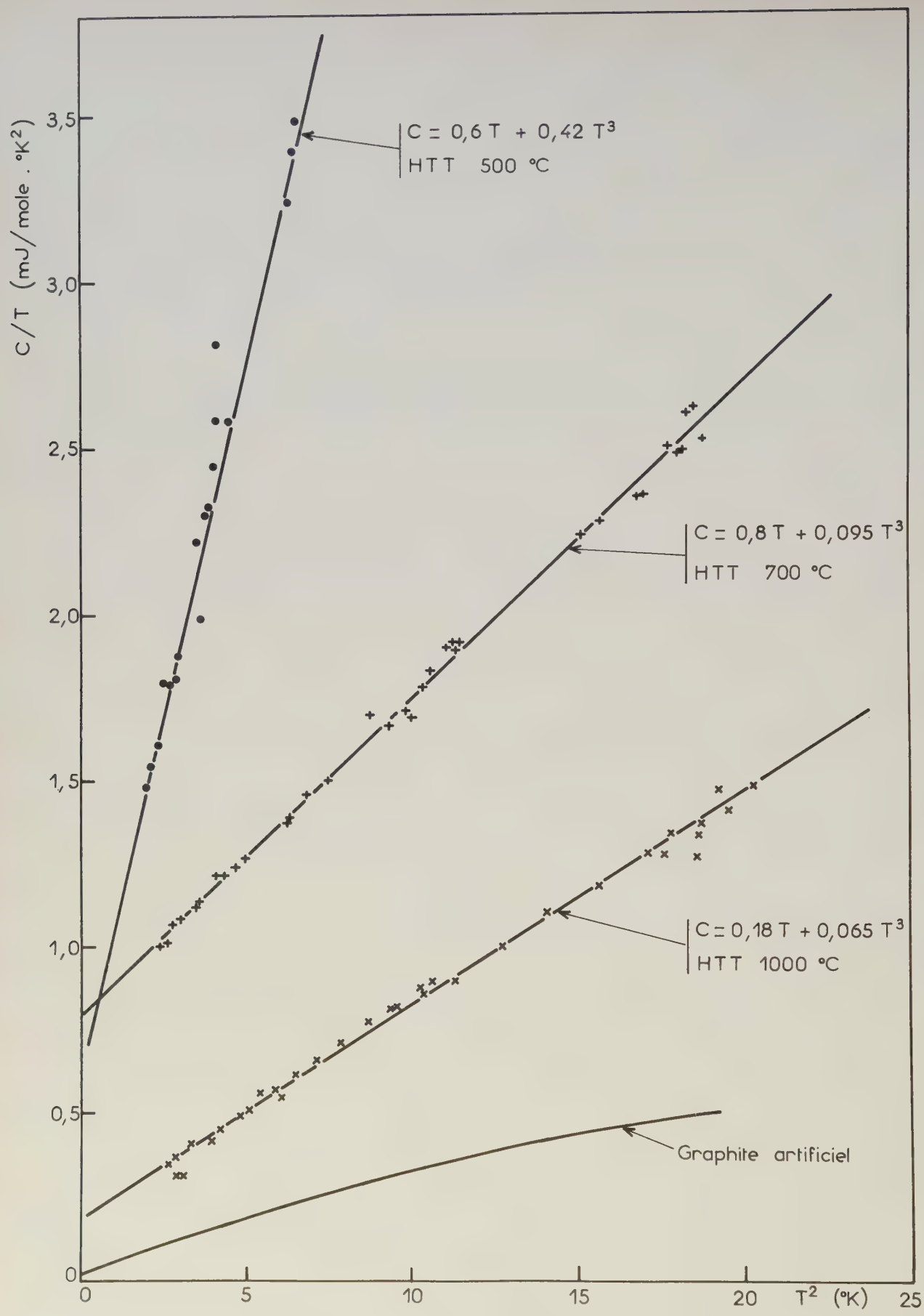

C/T (mJ/mole . °K²)
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0
5
10
15
20
T² (°K)
25
C = 0,6 T + 0,42 T³
HTT 500 °C
C = 0,8 T + 0,095 T³
HTT 700 °C
C = 0,18 T + 0,065 T³
HTT 1000 °C
Graphite artificiel

Figure III

L'équation $C/T = f(T^2)$ est une droite dans ce cas classique. Par analogie nous avons porté nos résultats en fonction des mêmes coordonnées. Nous avons inclus les résultats antérieurs obtenus sur le graphite artificiel afin de situer l'importance de la chaleur spécifique observée (fig. n°III).

Nous voyons donc qu'une équation du type :

$$C = aT + bT^3 \qquad (2)$$

rend compte des variations thermiques observées sur ces solides non-cristallins dans le domaine de température étudié. Cependant, dans le cas présent, la signification physique de ces paramètres n'est pas évidente, ainsi que nous l'avons souligné dans la première partie : Le coefficient a ne peut pas être lié à la chaleur spécifique électronique de ces semi-conducteurs et le coefficient b ne rend pas compte de la température de DEBYE du solide ainsi que l'ont signalé LEADBETTER[1] et SALINGER[2].

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par DELHAES et HISHIYAMA[3] d'une part, VAGH, KAMIYA et MROZOWSKI[4] d'autre part, en paramétrant leurs résultats expérimentaux à partir de l'équation (2). Nous avons rassemblé tous les résultats sur la figure n°III-1. Il faut tout d'abord noter la dispersion des valeurs des paramètres a et b lorsqu'on compare nos propres résultats à ceux de VAGH, KAMIYA et MROZOWSKI ; comme nous l'avons fait observer, les carbones étudiés par ces derniers auteurs ne sont pas homogènes et leur préparation est beaucoup moins bien définie que la notre (voir Deuxième partie : Choix et conditionnement de l'échantillon).

Examinons le comportement de chaque coefficient séparément. En ce qui concerne le coefficient b nous notons une très rapide croissance lorsque HTT diminue, c'est-à-dire lorsque le degré d'amorphicité augmente. Les valeurs obtenues pour les plus faibles HTT apparaissent supérieures à celles déterminées dans le cas de deux molécules (Triphénylène et Pyrène) par WONG et WESTRUM[5] qui ont mesuré leur chaleur spécifique entre 5 et 300°K. Ce résultat laisse entrevoir que l'on passe par un maximum de "structure" désordonnée au moment de la pyrolyse de la molécule organique.

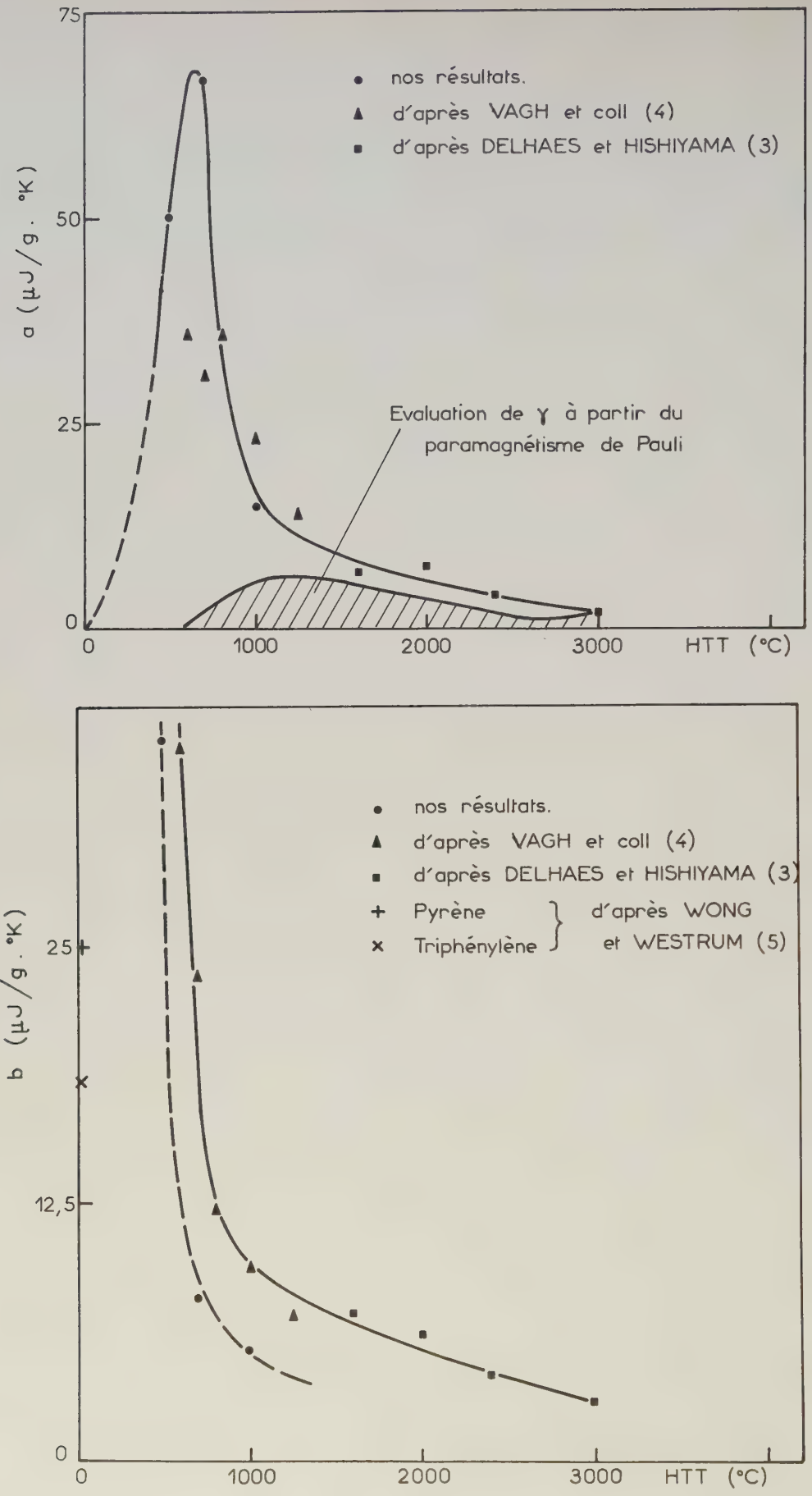

75
50
25
0
γ (μJ/g . °K)
nos résultats.
d'après VAGH et coll (4)
d'après DELHAES et HISHIYAMA (3)
Evaluation de γ à partir du
paramagnétisme de Pauli
0
1000
2000
3000
HTT (°C)
25
12,5
0
γ (μJ/g . °K)
nos résultats.
d'après VAGH et coll (4)
d'après DELHAES et HISHIYAMA (3)
Pyrène
Triphénylène
d'après WONG
et WESTRUM (5)
0
1000
2000
3000
HTT (°C)

Figure III . 1

Pour le coefficient a, nos résultats semblent mettre en évidence un maximum lorsque HTT est voisin de 700°C. En effet, la chaleur spécifique d'un solide moléculaire cristallin tel que le Triphénylène ou le Pyrène ne possède pas de terme linéaire. A partir des résultats de RPE, on peut évaluer le paramagnétisme de Pauli existant dans les carbones prégraphitiques et calculer la densité de niveaux d'énergie et le coefficient γ. Une évaluation de la densité de niveaux d'énergie a ainsi été effectuée par MROZOWSKI[6] ; nous avons tracé le comportement de ce coefficient γ en fonction de HTT (figure n°III-1). Il est aisé de le comparer aux valeurs du paramètre a et de confirmer ainsi que ce paramètre n'est pas lié à la chaleur spécifique électronique qui d'ailleurs ne doit pas exister dans un solide de résistivité voisine de 10^4 Ω m pour une température de traitement de 500°C.

Comme dans les autres semi-conducteurs amorphes (Se, GeO_2, SiO_2...) (voir première partie : Propriétés thermiques des solides non cristallins) nous mettons en évidence un terme linéaire de la chaleur spécifique dans ces carbones prégraphitiques. A l'heure actuelle ce phénomène apparait définitivement lié à l'existence d'une structure non-cristalline. Sa signification physique n'est pas élucidée ; nous pouvons noter cependant une tentative récente due à FULDE et WAGNER[7] qui semble constituer une première approche sérieuse de ce problème.

I-2 Chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique

L'anlyse des mesures de susceptibilité magnétique doit nous conduire à la détermination du nombre de centres paramagnétiques avant de pouvoir effectuer un calcul théorique de l'anomalie de SCHOTTKY. Nous comparerons ensuite ce calcul théorique avec l'anomalie magnétique de chaleur spécifique mise en évidence expérimentalement.

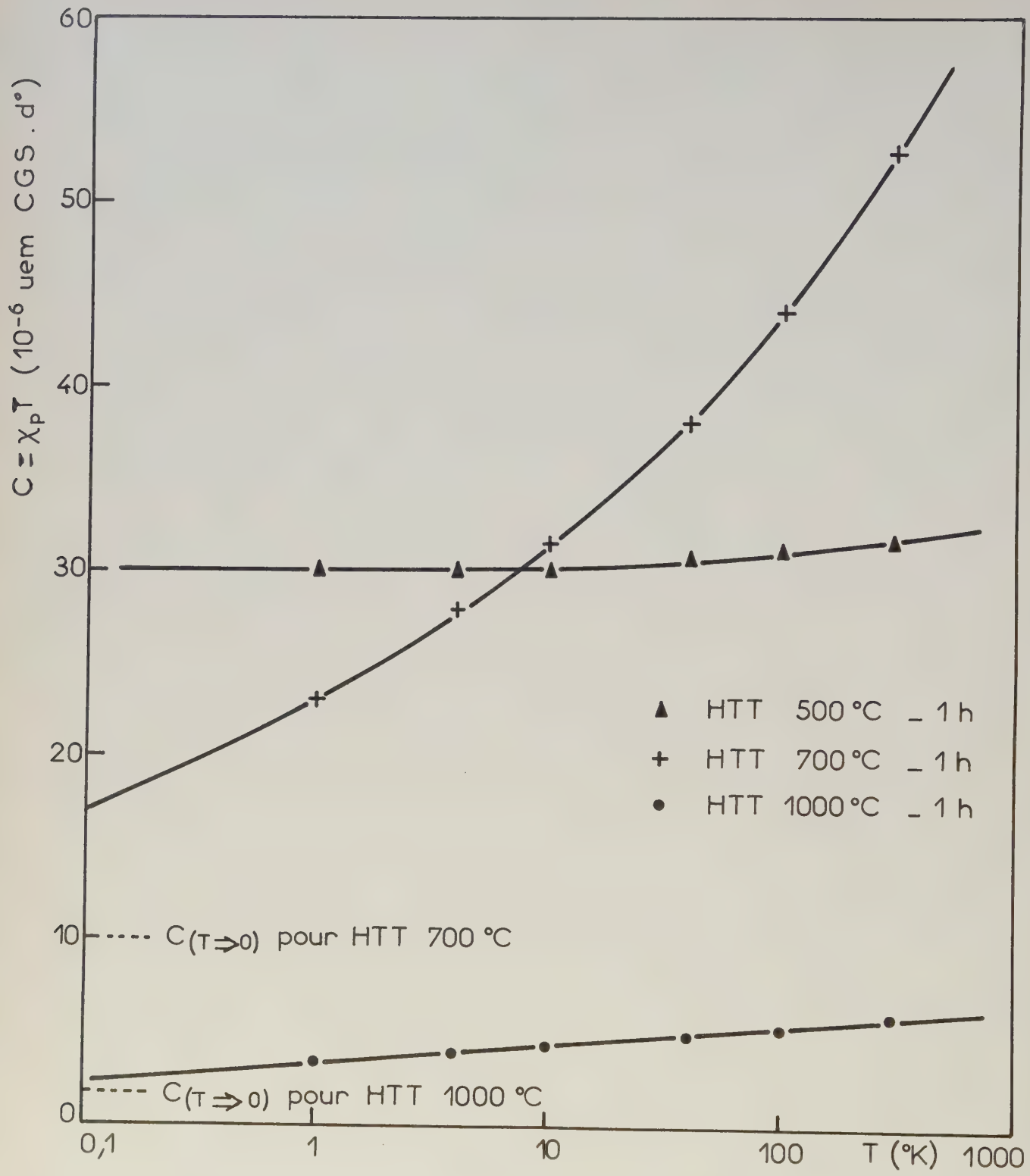

60
50
40
30
20
10
0
$C = \chi_p T$ (10^{-6} uem CGS . d°)
▲ HTT 500 °C _ 1 h
+ HTT 700 °C _ 1 h
• HTT 1000 °C _ 1 h
$C_{(T \Rightarrow 0)}$ pour HTT 700 °C
$C_{(T \Rightarrow 0)}$ pour HTT 1000 °C
0,1
1
10
100
T (°K)
1000

Figure III . 2

a) Etude de la variation thermique du paramagnétisme

L'examen des résultats expérimentaux montre que la loi de CURIE n'est pas suivie pour deux des échantillons (HTT 700°C - 1h ; HTT 1000°C - 1h). En effet seul l'échantillon traité à 500°C - 1h présente une pente approximativement égale à 1 (figure n°II-14).

La loi de CURIE s'exprime de la manière suivante :

$$(3) \qquad \chi_p = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

où N : nombre de Centres paramagnétiques

μ : magnéton de BOHR

k : constante de BOLTZMANN

le produit $\chi_p.T$ doit être constant et égal à C, constante de CURIE. Sur la figure n°III-2 nous avons porté, $C = \chi_p.T$ en fonction de la température. Effectivement, seul l'échantillon HTT 500°C - 1h présente une valeur du produit ($\chi_p.T$) approximativement constante. La paramagnétisme observé n'est pas un paramagnétisme de CURIE idéal. On pourrait penser qu'il existe également un paramagnétisme de PAULI dû aux électrons de conduction comme dans les carbones traités à de plus hautes HTT[8]. Cependant cette hypothèse est difficilement acceptable car, comme nous venons de le voir, nous ne pouvons pas affirmer qu'il existe des bandes d'énergie dans ces solides de faible conductivité électrique.

Il semble plus raisonnable de rapprocher ces résultats de ceux obtenuspar différents auteurs sur des radicaux libres organiques stables tel que le DPPH[9] : Ces composés n'obéissent pas à la loi de CURIE. FEDDERS et KOMMANDEUR[10] ont proposé un modèle basé sur l'existence des bandes d'énergie très étroites qui permettent d'expliquer les écarts observés à la loi de CURIE. Nous reviendrons dans l'étude du modèle sur cet aspect du problème.

Echantillons	$\chi_p \cdot T (T \to 0)$ uem CGS/g°K	$N_{Centres/g}$	$C_{max} \sim 0,4$ Nk mJ/mole °K
HTT 500°C - 1h	30.10^{-6}	$4,76.10^{19}$	3,13
HTT 700°C - 1h	$\sim 10.10^{-6}$	$\sim 1,42\ 10^{19}$	$\sim$ 0,94
HTT 1000°C-1h	$\sim 1,7.10^{-6}$	$\sim 0,27.10^{19}$	$\sim$ 0,018

TABLEAU III

Echantillons	Champ.Magn.Appl. K gauss	$S(T)_{exp}$ mJ/mole°K	S(T) Sch. mJ/mole °K
HTT 500°C-1h	40 Kgauss	6,9 $\pm$ 0,6	5,45
	20 Kgauss	0,60 $\pm$ 0,06	1,63
HTT 700°C-1h	30 Kgauss	1,3 $\pm$ 0,1	"
	40 Kgauss	2,6 $\pm$ 0,2	"
HTT 1000°C-1h	20 Kgauss 40 Kgauss	impossible à déterminer	0,31

TABLEAU IV

Afin de pouvoir comparer les résultats de magnétisme et de chaleur spé ifique en présence de champ magnétique nous avons extrapolé la valeur du produit $\chi_p . T$, lorsque la température tend vers 0°K (voir figure n°III-2) Ce faisant, nous avons pris la valeur minimale possible du paramagnétisme de CURIE. A partir de ces résultats, nous avons calculé le nombre de centres paramagnétiques N exprimé en centres par gramme de carbone et la valeur du maximum de l'anomalie de SCHOTTKY idéale qui devrait être liée à l'existence d'électrons célibataires sans interaction entre eux ou avec le "réseau". L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur le tableau III.

b) Etude de l'anomalie de chaleur spécifique

En comparant les valeurs des maxima des anomalies de SCHOTTKY présentées dans le tableau n°III, aux courbes expérimentales obtenues à champ magnétique maximum (H = 40 Kgauss) (voir figures n°II-10 et II-12) on s'apperçoit que les résultats expérimentaux sont plus forts que les valeurs calculées. Néanmoins on doit noter une évolution identique des résultats expérimentaux et théoriques en fonction du nombre de centres paramagnétiques.

Pour effectuer une comparaison plus approfondie nous avons calculé l'entropie associée à cette variation de la chaleur spécifique magnétique dans chacun des cas.

La différence d'entropie à volume constant entre T = 0 et T ≠ 0 est fournie par l'équation (4) :

$$(4) \qquad S(T) = \int_0^T \frac{Cv}{T} \, dT$$

S(T) : entropie du système considéré.

Les résultats obtenus sur les deux échantillons HTT 700°C - 1h et HTT 500°C-1h présentant une anomalie suffisamment importante sont rassemblés dans le tableau IV.

Nous avons d'autre part calculé l'entropie associée à une anomalie de SCHOTTKY idéale.(voir tableau IV). On sait que l'entropie d'une anomalie de SCHOTTKY est donnée par la relation[11] :

$$(5) \qquad S = N.k. \text{ Log } 2$$

k : constante de Boltzmann

N : nombre de centres paramagnétiques.

Cette entropie est indépendante du champ magnétique appliqué contrairement aux résultats expérimentaux obtenus.

Ceci est lié à la variation de l'intensité du maximum de chaleur spécifique magnétique en fonction du champ magnétique H, comme l'a déjà mis en évidence LEMERLE[12] dans le cas d'un graphite irradié et ne peut pas être expliqué à partir d'une anomalie de SCHOTTKY idéale. Cependant, il faut remarquer que les entropies calculées sont du bon ordre de grandeur ce qui montre que le phénomène fondamental est bien lié au dédoublement de niveaux d'énergie électronique par effet ZEEMAN.

A partir de cette constatation nous allons essayer de proposer un modèle rendant compte de ces résultats.

II - ETUDE D'UN MODELE DE BANDE ETROITE

II-1 Caractéristiques générales du modèle

a) Bases physiques du modèle proposé

Nous essayerons d'interpréter la chaleur spécifique due aux électrons en supposant qu'il y a toujours additivité entre elle et la chaleur spécifique du "réseau", ce qui permet de les examiner séparément.

Dans ces carbones basses températures, les centres paramagnétiques localisés sont nombreux ($N \geqslant 10^{19}$ c/g). Par analogie avec le cas des semi-conducteurs dopés classiques, dans lesquels les niveaux d'impuretés constituent une petite bande d'impureté, nous pouvons considérer que ces niveaux d'énergie électroniques forment également une bande d'impureté étroite. Nous considérerons alors l'influence d'une bande d'impureté, de largeur et de forme définies, sur le comportement de la chaleur spécifique et du paramagnétisme. Pour ce faire, nous devons définir les hypothèses essentielles de notre modèle, conduire le calcul théorique complètement et ensuite le comparer aux résultats expérimentaux.

b) Hypothèses fondamentales

On suppose une bande d'énergie étroite, c'est-à-dire de largeur $2\delta E$ inférieure à l'agitation thermique kT sous certaines conditions. Cette bande d'énergie est de forme "créneau": c'est-à-dire possède une densité de niveaux d'énergie N(E) constante entre $-\delta E$ et $+\delta E$, comme dans le cas d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres et nulle pour : $E < -\delta E$ et $E > +\delta E$. (voir fig.n°III-3a)

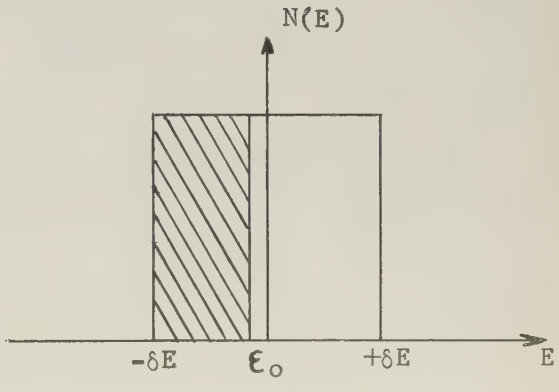


Fig. III-3a

Nous allons étudier deux propriétés physiques de cette bande d'énergie :

- la susceptibilité paramagnétique
- la chaleur spécifique (en l'absence et en présence de champ magnétique)

Ces deux propriétés définies à l'équilibre thermodynamique sont aisément calculables. Nous pouvons comparer les résultats obtenus avec ceux issus du cas usuel c'est-à-dire, le cas d'une bande de largeur infinie (gaz bidimensionnel d'électrons libres).

Le paramètre essentiel de cette étude sera le coefficient de remplissage de la bande d'énergie étroite ; en fonction de la position du niveau de Fermi à 0°K; $\mathcal{E}_o$, la bande sera plus ou moins remplie ($-\delta E \leqslant \mathcal{E}_o \leqslant +\delta E$). Ses propriétés physiques seront fonction du nombre de niveaux d'énergie laissés libres par rapport au nombre de niveaux total alors que dans une bande d'énergie de largeur infinie, il reste toujours un nombre infini de niveaux vacants. Nous ferons donc une étude comparative dans les deux cas.

II-2 Etude du paramagnétisme

Le paramagnétisme de PAULI d'un gaz d'électrons dans l'approximation d'un champ magnétique faible ($kT \gg \mu H$) s'écrit[13] :

$$(5) \qquad K_p = -\mu^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} N(E)\, dE$$

K_p est la susceptibilité paramagnétique par unité de volume

μ est le magnéton de Bohr.

$f(E)=(1 + \exp \frac{E - \mathcal{E}}{kT})^{-1}$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, $\mathcal{E}$ la position du niveau de Fermi à la température T.

w

A 0°K l'expression (6) s'écrit :

$$K_{p_o} = + \mu^2 N(\mathcal{E}_o) \qquad (7)$$

a) Susceptibilité paramagnétique d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres [2] (K_p^{∞}).

On considère la bande d'énergie suivante (figure n°III-3b):

- sa borne inférieure est - δE et elle s'étend jusqu'à $+\infty$
- Le niveau de Fermi à 0°K est $\mathcal{E}_o$
- La densité de niveau d'énergie $N(E) = A$.

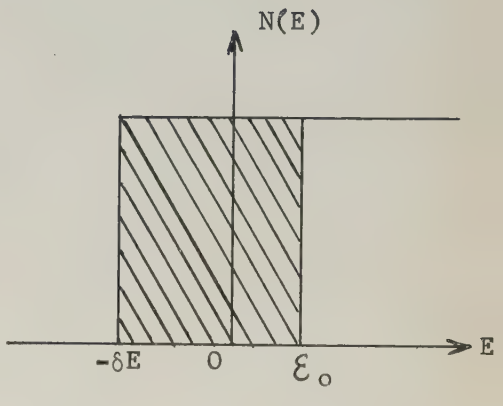


Fig.III-3 b

On montre aisément à partir des équations (6) et (7) que :

$$K_{p_o}^{\infty} = + \mu^2 A$$

$$K_p^{\infty} = K_{p_o}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(- \frac{\delta E - \mathcal{E}}{kT}\right)} \right) \qquad (8)$$

Pour connaître la variation thermique du paramagnétisme il faut connaître la position du niveau de Fermi $\mathcal{E}$ à toute température. On écrit pour cela que le nombre d'électrons est constant quelle que soit la température, il vient :

$$\int_{-\delta E}^{\mathcal{E}_o} N(E)\, dE = \int_{-\delta E}^{\infty} N(E) f(E) dE$$

On obtient :

$$(9) \qquad 1 - \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_o - \delta E}{kT}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mathcal{E} - \delta E}{kT}\right) + 1}$$

Pour simplifier utilisons les coordonnées réduites suivantes :

$$\frac{\mathcal{E}_o}{kT} = \eta_o \quad , \qquad \frac{\mathcal{E}}{kT} = \eta \quad \text{et} \quad \frac{\delta E}{kT} = \delta$$

En combinant (8) et (9) il vient :

$$(10) \qquad K_p^{\infty} = K_{p_o}^{\infty} \left[1 - \exp(-\eta_o - \delta) \right]$$

b) susceptibilité paramagnétique d'une bande d'énergie étroite.

A partir des expressions générales (6) et (7) on obtient en conservant la même densité d'énergie N(E)=A :

$$(11) \qquad \begin{aligned} K_{p_o} &= +\mu^2 A \\ K_p &= K_{p_o} \left[\frac{1}{1 + \exp(\delta - \eta)} - \frac{1}{1 + \exp(-\delta - \eta)} \right] \end{aligned}$$

Le calcul de la position du niveau de Fermi à une température T quelconque donne l'équation complémentaire suivante :

$$\int_{-\delta E}^{\varepsilon_o} N(E)dE = \int_{-\delta E}^{+\delta E} N(E)\, f(E)\, dE$$

Après intégration

$$(12) \qquad \exp(\eta_o + \delta) = \frac{1 + \exp(+\eta + \delta)}{1 + \exp(+\eta - \delta)}$$

A partir de la relation (12) on exprime :

$$f \qquad \exp - \eta = -\frac{\exp \eta_o - \exp \delta}{1 - \exp(\eta_o + \delta)}$$

et $(1 + \exp(\delta - \eta))^{-1} - (1 + \exp(-\delta - \eta)^{-1} = (1 - \exp(-\eta_o - \delta))(1 - \exp -2\delta)^{-1}$

D'où la susceptibilité paramagnétique exprimée en (11)

$$(13) \qquad K_p = K_{p_o} = \frac{\left[1 - \exp(-\eta_o - \delta)\right]\left[1 - \exp(+\eta_o - \delta)\right]}{1 - \exp(-2\delta)}$$

Remarques : On peut situer la position du niveau de Fermi à 0°K ε_o par rapport à la borne inférieure de la bande d'énergie.

Posons : $\varepsilon_o = -\delta E + \alpha$

Nous voyons que :

$$(14) \quad 0 < \alpha < 2\,\delta E$$

Nous pouvons alors définir un coefficient de remplissage r de la bande considérée.

Soit :

$$(15) \qquad r = \frac{\alpha}{2\delta E} \quad \text{avec} \quad o < r < 1$$

c) Comparaison des susceptibilités parmagnétiques dans le cas d'une bande d'énergie infinie et d'une bande d'énergie étroite

La comparaison des expressions (10) et (13) montre que :

$$(16) \qquad \left(\frac{K_p}{K_{p_o}}\right) = \left(\frac{K_p}{K_{p_o}}\right) \times \frac{1 - \exp(\eta_o - \delta)}{1 - \exp(-2\delta)}$$

ou encore

$$(17) \qquad K = \frac{\dfrac{K_p}{K_{p_o}}}{\dfrac{K_p}{K_{p_o}}} = \frac{1 - \exp(\eta_o - \delta)}{1 - \exp(-2\delta)}$$

En outre, si les deux bandes ont la même densité de niveaux d'énergie ainsi que nous l'avons supposé ($N(E) = A$), le paramagnétisme calculé à 0°K est identique dans les deux cas :

$$K_{p_o} = K^{\infty}_{p_o}$$

On peut simplifier l'expression (17)

$$(18) \qquad K = \frac{K_p}{K^{\infty}_p} = \frac{1 - \exp(\eta_o - \delta)}{1 - \exp(-2\delta)}$$

Examinons la signification physique de ce résultat en fonction des deux paramètres principaux : le coefficient de remplissage r et la température T.

1) Influence du coefficient de remplissage r à une température T. Considérons les cas limites :

- La bande d'énergie étroite est presque vide ($\mathcal{E}_o \gg -\delta E$), $r \simeq 0$.

A T constant : $\eta_o \simeq -\delta$

$$k = 1 \qquad \text{ou encore} \quad K_p = K_p^{\infty}$$

- La bande d'énergie étroite est presque pleine ($\mathcal{E} \gg_o + \delta E$), $r = 1$
A T constant : $\eta_o \simeq +\delta$ d'où $K \simeq 0$

La susceptibilité paramagnétique associée à la bande d'énergie étroite devient infiniment plus faible comparée à celle de la bande d'énergie infinie. Or, dans ce dernier cas, il est facile de voir que le coefficient de remplissage est toujours nul quel que soit la position du niveau de Fermi à 0°K ; donc le paramagnétisme observé est constant et nous observons une diminution du paramagnétisme existant dans la bande d'énergie étroite au fur et à mesure que le coefficient de remplissage tend vers un.

2) Influence de la température : variations thermiques du paramagnétisme.

- A très basse température

Lorsque la température tend vers zéro nous avons vu que dans le cadre de notre modèle, les deux paramagnétismes sont égaux : $K_{p_o} = K_{p_o}^{\infty}$. En outre

tant que $kT \ll \alpha$ les deux paramagnétismes seront indépendants de la température (Paramagnétisme de PAULI).

- A très haute température, c'est à dire lorsque $kT \gg \alpha$.

Nous savons déjà que le gaz bidimensionnel d'électrons libres obéit à la loi de Curie[13]. Examinons le comportement du rapport K qui peut s'écrire en utilisant la relation $\mathcal{E}_o = -\delta E + \alpha$:

$$K = \frac{1 - \exp\left(+\frac{-2\delta E + \alpha}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{2\delta E}{kT}\right)}$$

Si nous supposons en outre que la température est suffisamment élevée de telle sorte que $\delta E \ll kT$.

Nous voyons que :

$$(19) \qquad K \simeq \frac{2\delta E - \alpha}{2\delta E} = 1 - r$$

en se souvenant que $r = \frac{\alpha}{2\delta E}$

Nous obtiendrons donc :

$$K_p = K_p^{\infty}(1 - r)$$

or $K_p^{\infty} = \frac{C}{T}$ d'où

$$(20) \qquad K_p = (1-r)\frac{C}{T}$$

pour une bande d'énergie étroite dont le coefficient de remplissage est r.

A haute température nous devrons donc observer un paramagnétisme de Curie plus faible que celui obtenu dans le cas classique et fonction du taux de remplissage de la bande étroite. Ce résultat confirme celui de FEDDERS et KOMMANDEUR[10] obtenu avec un modèle de bande d'énergie semblable.

d) Applications numériques

Nous avons effectué quelques calculs en choisissant trois cas différents :

- une bande presque vide : $\alpha = 0{,}1\ \delta E$ c'est-à-dire avec un coefficient de remplissage r de la bande étroite égal à 5 %.

- une bande à moitié pleine : $\alpha = 1{,}0\ \delta E$ $(r = 50\ \%)$

- une bande presque complètement pleine : $\alpha = 1.9\ \delta E$ $(r = 95\ \%)$

Les résultats obtenus sont représentés en coordonnées logarithmiques sur la figure n°III-4. Nous observons bien que, tant que le paramètre $\frac{kT}{\delta E}$ est supérieur à 1 dans tous les cas la loi de Curie est obéie. Cependant l'écart entre la valeur relative du paramagnétisme à une température T pour une bande infinie et pour une bande étroite est d'autant plus important que le coefficient de remplissage est élevé. Il est bon de noter à ce propos que le paramagnétisme existant est le même lorsque la bande d'énergie étroite est occupée à 5 % ou à 95 % d'électrons ; les 95 % d'électrons correspondant à 5 % de trous qui jouent un rôle équivalent.

II-3 Energie interne et chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique

Nous allons examiner d'abord le cas classique d'une bande d'énergie infinie et ensuite celui d'une bande d'énergie étroite.

a) Energie interne et chaleur spécifique d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres.

Calculons tout d'abord l'énergie de ce gaz d'électrons

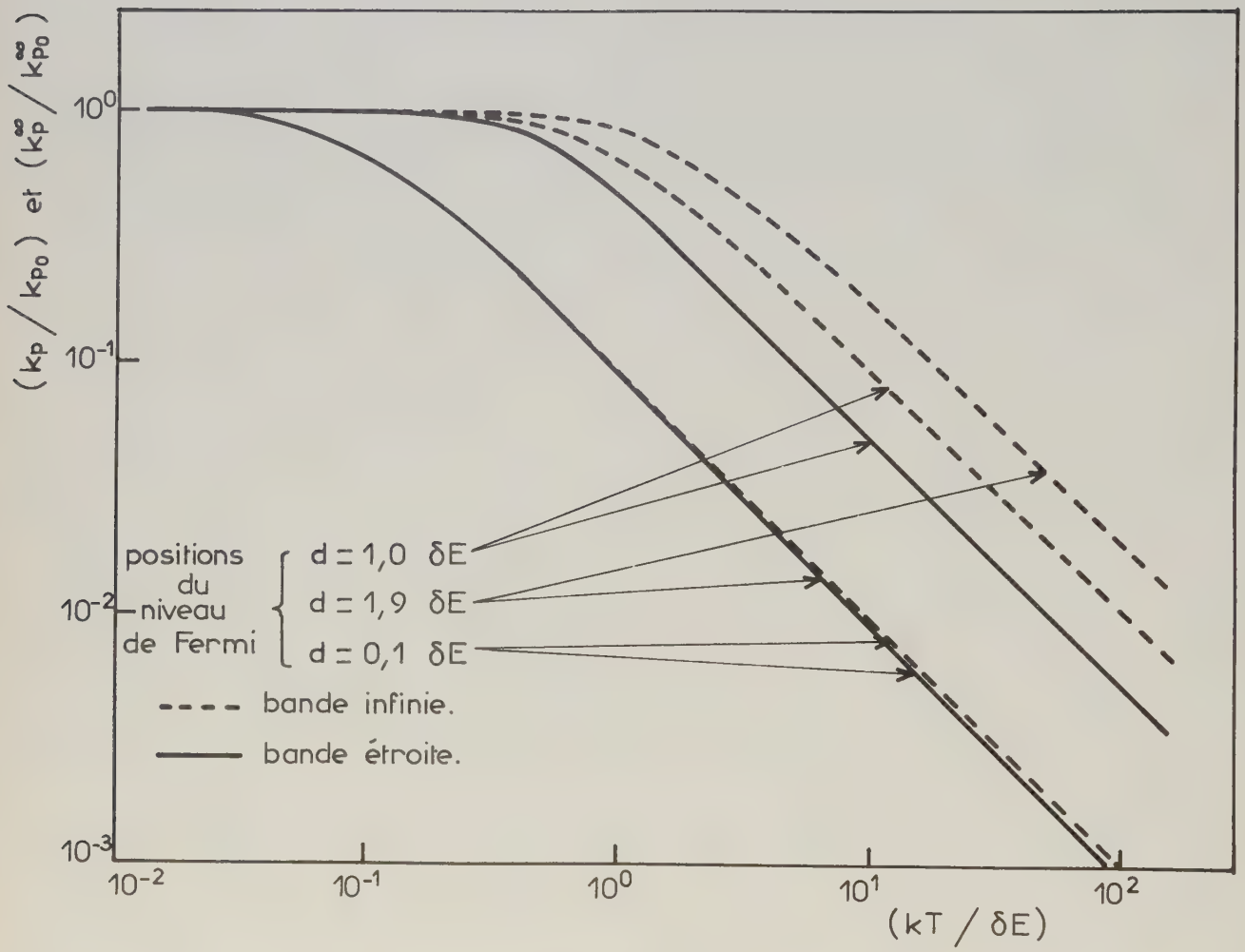

(k_p / k_{p0}) et $(k_p^\infty / k_{p0}^\infty)$
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
positions du niveau de Fermi
d = 1,0 δE
d = 1,9 δE
d = 0,1 δE
bande infinie.
bande étroite.
10^{-2}
10^{-1}
10^0
10^1
10^2
(kT / δE)

Figure III . 4

- A 0°K

$$U_o^{o\infty} = \int_{-\delta E}^{\mathcal{E}_o} E\, N(E)\, dE$$

avec N(E)=A, il vient :

$$(21) \qquad U_o^{o\infty} = A \left(\frac{\mathcal{E}_o^2}{2} - \frac{\delta E^2}{2} \right)$$

- A une température T quelconque.

$$U_o^{\infty} = \int_{-\delta E}^{\infty} E\, f(E)\, N(E)\, dE = A \int_{-\delta E}^{\infty} \frac{E\, dE}{1 + \exp\left(\frac{E - \mathcal{E}}{kT}\right)}$$

en utilisant les mêmes coordonnées réduites que précédemment

$$\eta_o = \frac{\mathcal{E}_o}{kT} \qquad \eta = \frac{\mathcal{E}}{kT} \quad , \quad \delta = \frac{\delta E}{kT}$$

et en effectuant le changement de variables suivant : $u = \frac{E}{kT}$

nous obtenons :

$$(22) \qquad \frac{U_o}{A \mathcal{E}_o^2} = \frac{1}{\eta_o^2} \int_{-\delta}^{\infty} \frac{u\, du}{1 + \exp(u - \eta)}$$

En dérivant U_o^{∞} par rapport à la température nous pouvons exprimer la chaleur spécifique de ce gaz d'électrons, soit :

$$(23) \qquad C_v^{\infty} = \frac{2U_o}{T} - Ak^2 T \, \frac{(\eta_o + \delta)(\eta_o - \delta + 2\delta \exp(-\eta_o - \delta))}{(1 - \exp(-\eta_o - \delta)}$$

Expression que nous analyserons par la suite.

b) Energie interne et chaleur spécifique d'une bande d'énergie étroite.

Nous reprendrons les mêmes calculs

- A 0° K, l'énergie de ce gaz d'électrons est toujours égale à :

$$U_o^o = A\left(\frac{\mathcal{E}_o^2}{2} - \frac{\delta E^2}{2}\right) \tag{24}$$

- A une température T quelconque l'énergie devient :

$$U_o = A \int_{-\delta E}^{+\delta E} \frac{E dE}{1 + \exp \frac{E - \mathcal{E}}{kT}}$$

Nous effectuons le changement de variables usuel. Ensuite nous dérivons cette expression par rapport à la température. Il est alors possible d'exprimer la chaleur spécifique :

$$C_v = A k \mathcal{E}_o \left[2\eta_o \frac{U_o}{A_o^2} + \frac{1}{\eta_o(1-\exp(\eta_o - \delta)} \cdot \right. \tag{25}$$

$$\left[\delta \cdot \frac{(\eta_o + \delta)(1-\exp(\eta_o - 3\delta) + (\eta_o - 3\delta)(\exp(\eta_o - \delta)(\exp(-2\delta)}{1 - \exp(-2\delta)} \right.$$

$$\left. \left. -(\eta_o + \delta) \frac{\eta_o(1 - \exp(-2\delta) - \delta(\exp(\eta_o - \delta) - \exp(-\eta_o - \delta)}{(1 - \exp(-\eta_o - \delta))} \right] \right]$$

Cette expression est assez compliquée il faut prendre des exemples numériques pour la comparer à celle obtenue dans le cas d'une bande [illegible]

c) Comparaison des chaleurs spécifiques d'une bande d'énergie infinie et d'une bande d'énergie étroite.

Examinons tout d'abord chaque cas séparément en remplissant les deux bandes d'énergie du même nombre d'électrons. Pour ce faire examinons comme précédemment les trois exemples suivants : $\alpha = 0{,}1\ \delta E$, $1{,}0\ \delta E$ et $1{,}9\ \delta E$.

1) Cas d'une bande infinie

Il faut signaler tout d'abord que l'énergie au zéro absolu $U_o^{o\infty}$ n'a pas de signification physique car elle est liée à l'origine de la bande d'énergie choisie arbitrairement dans l'échelle des énergies. Pour examiner la variation thermique de l'énergie des électrons dans la bande il vaut mieux calculer $\left(\frac{U_o^{\infty\infty} - U_o^{o\infty}}{A} \right)$ en fonction de la température : Ce calcul montre que l'énergie de ce gaz d'électrons croit indéfiniment avec la température. Il est plus intéressant cependant d'étudier la variation thermique de la chaleur spécifique c'est ce que nous allons faire. Pour les trois valeurs de α, paramètre situant la position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande d'énergie, nous avons calculé $\frac{C_v}{k.A}$ en fonction de kT. Si on porte les résultats obtenus en coordonnées réduites à savoir :

$$\frac{C_v}{k(A\alpha)} = f\left(\frac{kT}{\alpha}\right)$$

où $A\alpha$ est le nombre d'électrons dans la bande d'énergie on obtient une courbe unique (fig.III-5) présentant deux parties distinctes:

- A basse température ($kT < \alpha$) La chaleur spécifique est proportionnelle à la température, soit $C_v = \gamma T$

  γ est une constante indépendante de la position du niveau de Fermi puisque dans notre modèle la densité des niveaux d'énergie est constante.

- A haute température ($kT > \alpha$) la chaleur spécifique calculée devient constante et le rapport $\frac{Cv}{k(A\alpha)}$ tend vers 1.

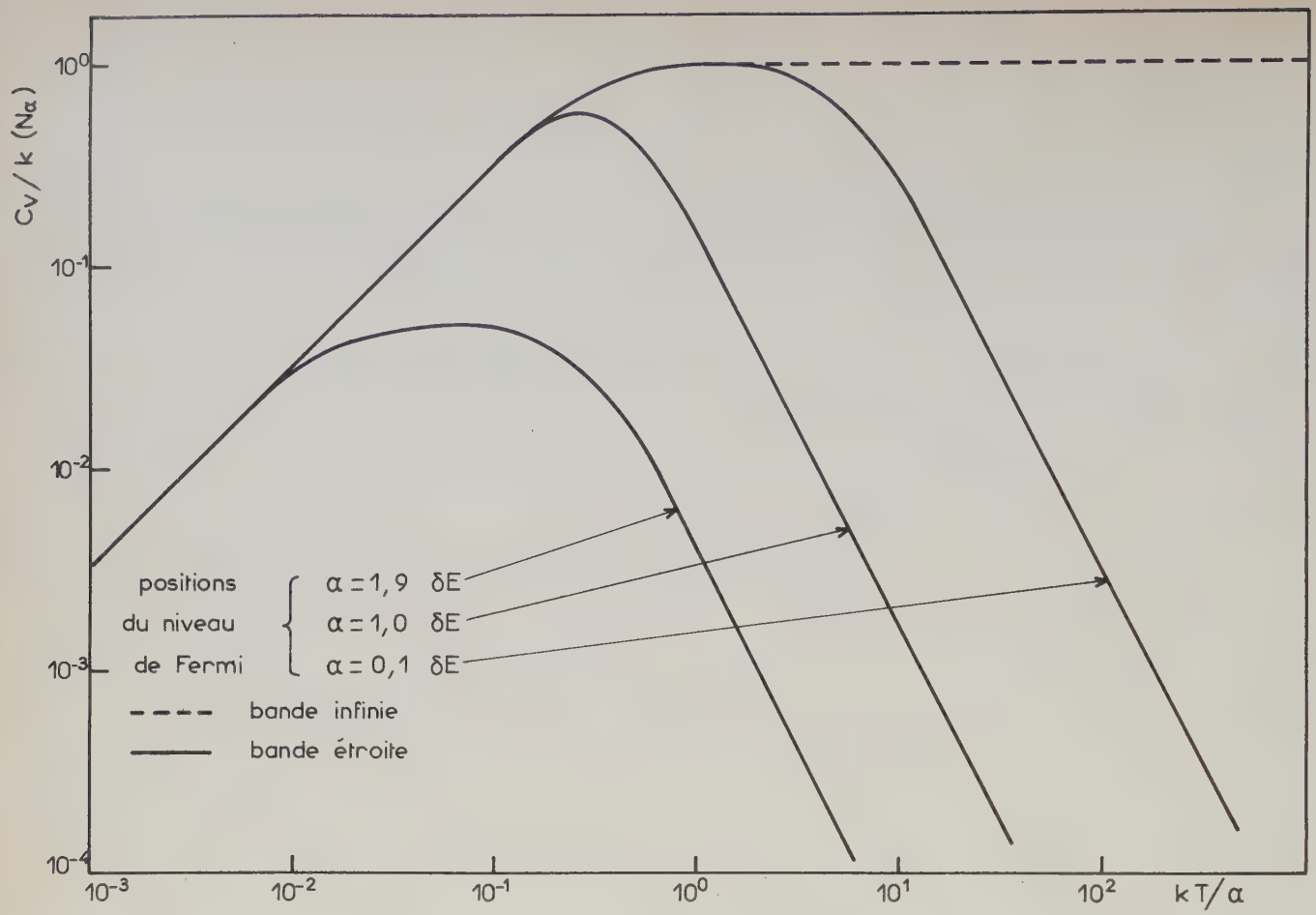


Figure III . 5

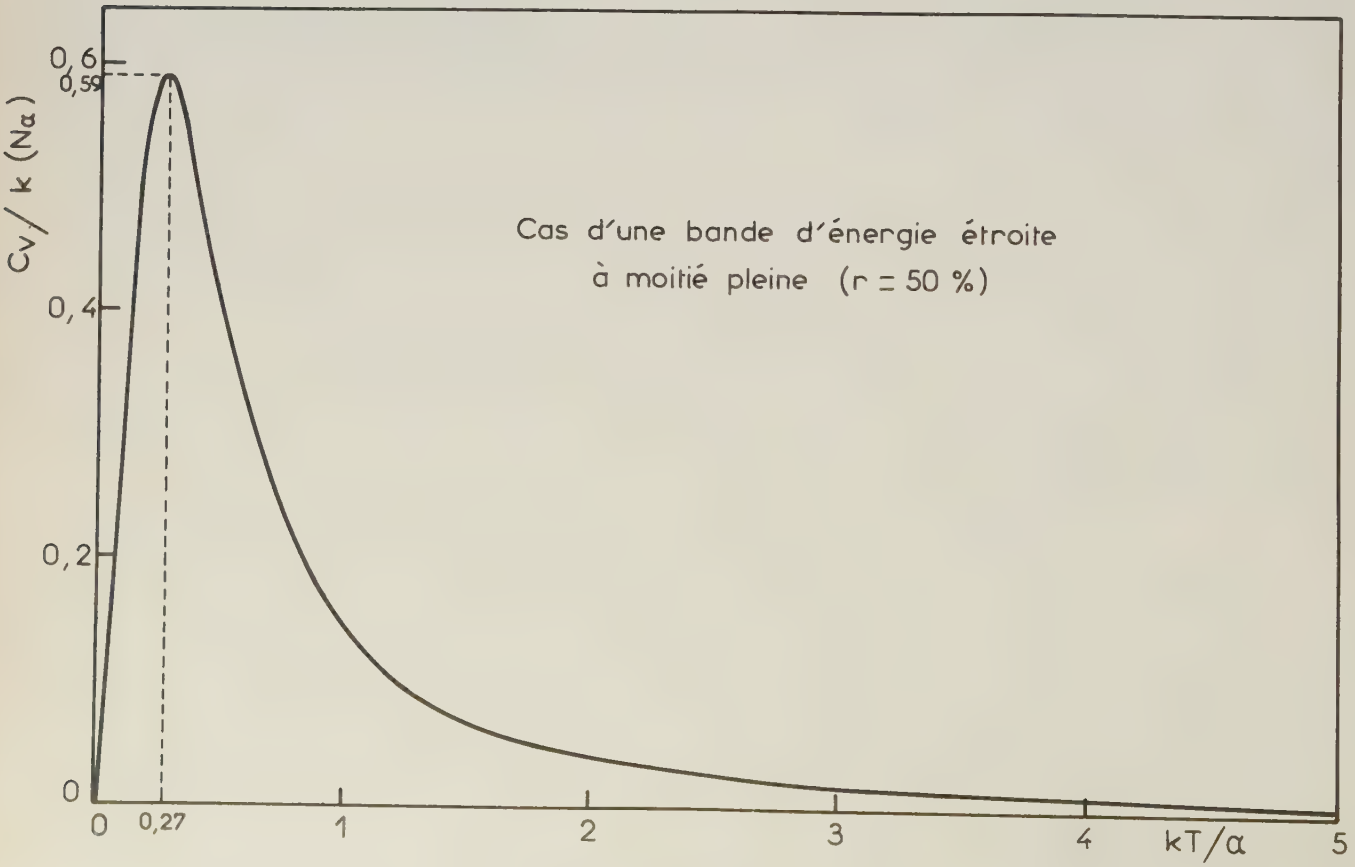


Figure III . 6

Ce résultat est logique puisque nous nous trouvons en présence d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres obéissant à la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN. La chaleur spécifique d'un tel gaz parfait est égale à :

$$C_v = (\text{Nombre de degrés de liberté})(\frac{1}{2}\ Nk)$$

N étant le nombre de particules

Il vient $$\frac{C_v}{Nk} = 1$$

Nous retrouvons ici le résultat autrefois obtenu par STONER[15] dans le cas d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres.

2) Cas d'une bande étroite

Comme précédemment pour examiner la variation thermique de l'énergie il est préférable de calculer $\frac{U_o - U_o^o}{A}$ en fonction de kT. Le calcul numérique met en évidence un effet de saturation de l'énergie à haute température qui tend vers une valeur constante et fonction du degré d'occupation de la bande. Cet effet, lié à l'existence d'une borne supérieure de la bande d'énergie que les électrons ne peuvent pas dépasser même si leur énergie thermique est très grande, doit provoquer un maximum de la chaleur spécifique.

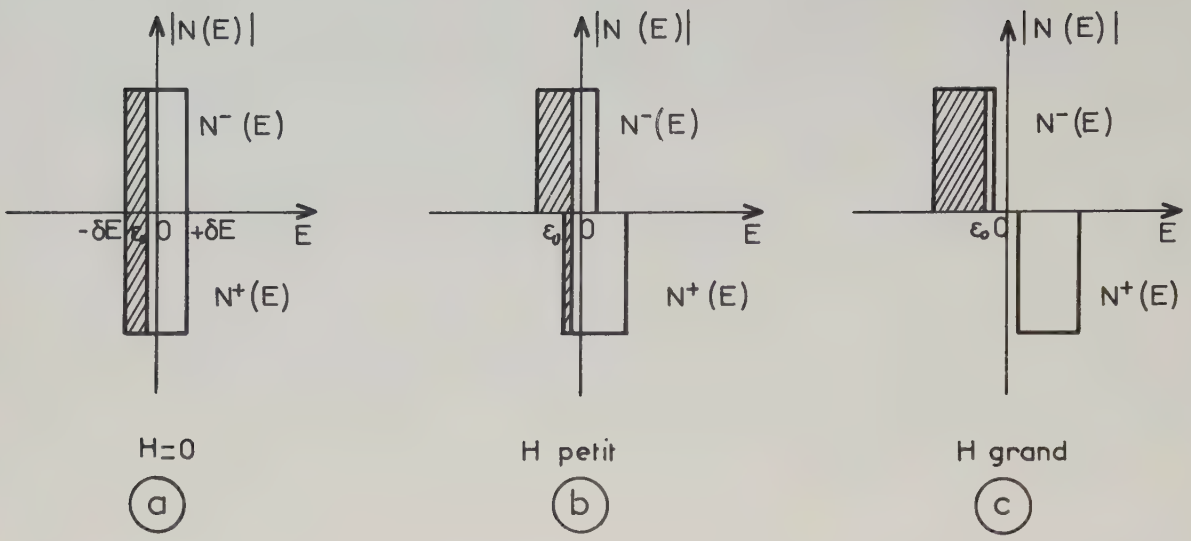
- influence du coefficient de remplissage.

Nous avons effectué le calcul de la variation thermique de la chaleur spécifique pour les trois valeurs de α précédemment choisies en prenant $\delta E = 1$. Les résultats obtenus mettent bien en évidence une anomalie de chaleur spécifique (figure n°III-5) qui dépend de la position du niveau de fermi. La chaleur spécifique de ce gaz d'électrons, confiné dans un nombre de niveaux d'énergie limité, se rapproche d'autant plus de celle observée dans le cas d'une bande infinie que le coefficient de remplissage r est petit et tend vers zéro ($r = 0$ dans le cas de la bande infinie).

-Influence de la largeur de la bande d'énergie

Nous avons également effectué quelques calculs numériques correspondant à diverses valeurs de la largeur de la bande d'énergie $2\delta E$ tout en conservant le coefficient de remplissage r constant. Nous avons supposé que :

$$r = \frac{\alpha}{2\delta E} = 0{,}5 \text{ ou encore } \alpha = \delta E$$



Cas d'une bande dont le coefficient de remplissage est inférieur ou égal à 50 %

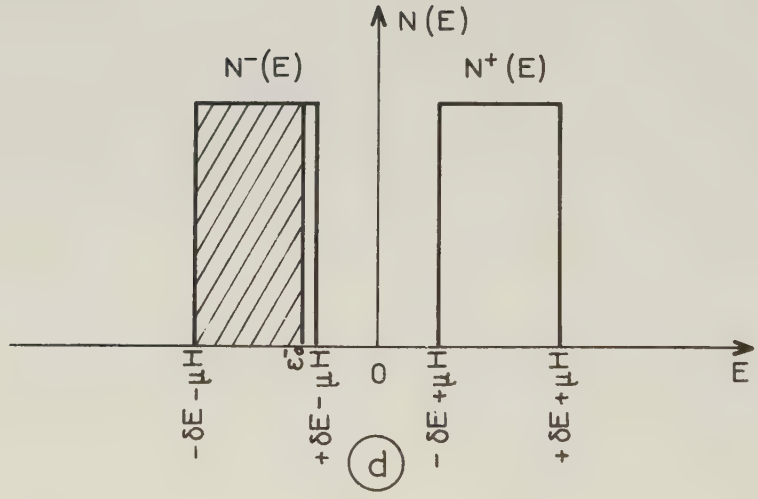


Figure III.7

Le résultat montre l'existence en coordonnées réduites kT/α d'une courbe unique (figure n°III-6) qui croit proportionnellement à la température avant le maximum et décroit ensuite suivant une loi voisine de T^{-2} comme dans une anomalie de Schottky.

II-4 Chaleur spécifique dans une bande d'énergie étroite en présence d'un champ magnétique intense

Examinons le comportement de la bande d'énergie étroite en présence d'un champ magnétique pouvant fournir une énergie magnétique supérieure à $2\delta E$, largeur de cette bande.

Pour cela décomposons la bande d'énergie en deux sous-bandes d'énergie (figure n°III-7a), correspondant aux deux orientations possibles du spin en présence du champ magnétique, soit :

$$N^{+}(E) = N^{-}(E) = \frac{1}{2}N(E)$$

- Lorsque la valeur H du champ magnétique est faible ($\mu H < \delta E$)

Il y a déplacement des deux demi-bandes en sens opposé et redistribution des électrons à l'intérieur de ces demi-bandes à l'équilibre thermique (figure n°III-7b).

- Lorsque le champ magnétique est intense ($\mu H > \delta E$) il y a séparation complète des deux demi-bandes. La demi-bande d'énergie inférieure $N^{-}(E)$ sera seule occupée ou tout d'abord totalement remplie lorsque la température tend vers le zéro absolu (figure n°III-7c)

C'est ce dernier cas qui nous intéresse nous l'examinerons en calculant successivement la position du niveau de Fermi, l'énergie interne et la chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique constant.

a) Position du niveau de Fermi

Nous examinons la cas où la bande d'énergie est, au maximum, à moitié remplie ($r \leqslant 50\ \%$)(figure n°III-7d).

Définissons le niveau de Fermi à 0°K en présence du champ magnétique comme étant le dernier niveau occupé pour une orientation du spin des électrons, soit $\mathcal{E}_o^-$. Comme précédemment nous pouvons écrire que le nombre d'électrons est indépendant de la température.

$$\int_{-\delta E-\mu H}^{\mathcal{E}_o^-} N^-(E)\, dE = \int_{-\delta E-\mu H}^{+\delta E-\mu H} N^-(E)\, f(E)dE + \int_{-\delta E+\mu H}^{+\delta E-\mu H} N^+(E) f(E)dE$$

avec $N^-(E) = N^+(E) = \frac{A}{2}$

$$f(E) = \left(1 + \exp\left(\frac{E-\mathcal{E}}{kT}\right)\right)^{-1}$$

En utilisant les mêmes coordonnées réduites que précédemment et en posant en outre

$$\frac{\mu H}{kT} = \beta \qquad \text{il vient}$$

$$(26)\quad \eta_o^- + \delta + \beta = \text{Log}\,\frac{1+\exp(\eta+\delta+\beta)}{1+\exp(\eta-\delta+\beta)} + \text{Log}\,\frac{1+\exp(\eta+\delta-\beta)}{1+\exp(\eta-\delta-\beta)}$$

Remarque Position du niveau de Fermi en présence de H :

Il est possible de lier la valeur du niveau de Fermi en présence de champ magnétique valable pour une orientation de spin à 0°K à la valeur du niveau de Fermi à 0°K en l'absence de champ magnétique.

Considérons le cas d'un déficit électronique par rapport à la moitié de la bande d'énergie

$$-\delta E \leqslant \mathcal{E}_o \leqslant o$$

et

$$-\delta E-\mu H \leqslant \mathcal{E}_o^- \leqslant \delta E - \mu H$$

En écrivant que le nombre d'électrons à 0°K est le même dans les deux cas nous obtenons la relation :

$$(27) \qquad \varepsilon_o^- = 2\,\varepsilon_o - \mu H - \delta E$$

On montre aisément que lorsque μH tend vers zéro l'expression (26) a pour limite l'expression (12) donnant la position du niveau de Fermi en l'absence de champ magnétique.

b) Energie interne en présence de champ magnétique

Soit U_H l'énergie interne en présence du champ magnétique :

$$(28) \quad U_H = \int_{-\delta E-\mu H}^{\delta E-\mu H} E\,N^-(E)\,f(E)\,dE + \int_{-\delta E+\mu H}^{\delta E+\mu H} E\,N^+(E)\,f(E)\,dE$$

Après calcul[16] il vient :

$$(29) U_H = \frac{A(kT)^2}{2}\left[-2\beta\delta + (\beta-\delta)\,\mathrm{Log}\left((\exp -2(\beta-\delta)+\exp(\eta-\beta+\delta))(1+\exp(\eta-\beta+\delta)\right)\right.$$

$$-(\beta+\delta)\mathrm{Log}\left((\exp(-2\beta)+\exp(\eta-\beta+\delta)(1+\exp(-2\delta)\exp(\eta-\beta+\delta))\right)$$

$$\left.+\int_0^{2\delta} \mathrm{Log}(\exp(\mu-2\beta)+\exp(\eta-\beta+\delta)(1+\exp(\eta-\beta+\delta)\,\exp\,\mu))\;d\mu\right]$$

c) Chaleur spécifique en présence de champ magnétique

En dérivant l'expression (29)[16] :

$$(30)\, C_H = \frac{dU_H}{dT} = \frac{1}{T}\left[2U_H + \frac{A}{2}(kT)^2\left((\beta-\delta)\left(\frac{\beta-\delta+T\,d\eta/dT}{1+\exp(\eta-\beta+\delta)} - \frac{\beta-\delta-T\,d\eta/dT}{\exp(-2\beta+2\delta)+\exp(\eta-\beta+\delta)}\right)\right.\right.$$

$$+ \exp(\eta-\beta+\delta)+(\beta+\delta)\left(\frac{\beta+\delta - T\, d\eta/dT}{\exp(-2\beta)+\exp(\eta-\beta+\delta)} - \frac{\beta+\delta+ T\, d\eta/dT}{1+\exp(-2\delta)\exp(\eta-\beta+\nu)} \right) \cdot \exp(-2\delta$$

$$\exp(\eta-\beta+\delta)-T\frac{d\eta}{dT}\,\mathrm{Log}\,\frac{\exp(-2\delta)(\exp(-2\beta+2\delta) + \exp(\eta-\beta+\delta)(1+\exp(-2\delta)\exp(\eta-\beta+\delta))}{(\exp(-2\beta) + \exp(\eta-\beta+\delta))(1+\exp(\eta-\beta+\delta))}$$

Il est nécessaire d'examiner sur des exemples numériques le résultat obtenu et l'influence respective des paramètres suivants :

- champ magnétique appliqué
- largeur de la bande d'énergie
- coefficient de remplissage de la bande

Avant de donner les résultats essentiels de ce calcul il est bon de rappeler les limites de notre modèle. Celui-ci n'est valable que dans l'approximation des champs forts c'est-à-dire lorsque nous pouvons consirer que nous avons deux demi-bandes d'énergie distinctes.

Il faut donc : $\mu H > \delta E$

En outre, le calcul effectué à partir de l'équation (29) impose la condition suivante[16] :

$$(31) \qquad 2\mu H > \alpha^{H} \quad \text{avec}$$

$$\alpha^{H} = \mathcal{E}_{o}^{-} + \delta E + \mu H$$

α^{H} donne la position du niveau de Fermi pour une seule orientation du spin à l'intérieur de la demi-bande d'énergie inférieure.

Dans le cadre de cette étude nous ne pourrons donc pas considérer le cas où le champ magnétique appliqué tend vers zéro.

d) Applications numériques

Nous avons analysé quelques cas simples qui devaient, à priori, être significatifs. Pour cela nous avons posé $\delta E = 1$ et nous avons fait varier le taux de remplissage de la demi-bande d'énergie comme dans les calculs précédents ($\alpha^H = 0{,}1\ \delta E$; $1{,}0\ \delta E$; $1{,}9\ \delta E$). Nous avons supposé en outre que l'énergie magnétique pouvait varier de telle sorte que μH soit égal à : 1, 2,3,4,5 ou 6 en unités arbitraires.

Les résultats obtenus, exprimés en coordonnées réduites $\frac{C_H}{k(A\alpha^H)} = f\left(\frac{kT}{\alpha^H}\right)$ sont représentées sur les figures n°III-8 ; III-9 et III-10.

L'examen de ces courbes théoriques met en évidence l'existence d'un nouveau maximum de chaleur spécifique en présence de champ magnétique qui, suivant les valeurs des paramètres se sépare plus ou moins nettement de la première anomalie déjà observée en l'absence de champ magnétique et dont l'intensité relative par rapport à cette première anomalie est fonction du taux de remplissage de la demi-bande d'énergie. Pour comparer avec les résultats obtenus en l'absence de champ magnétique il faut être en présence dans les deux cas du même nombre d'électrons N.

En l'absence de champ $N = A\,\alpha$ avec $\alpha = 2r\,\delta E$

et en présence de champ $N^H = \frac{A}{2}\,\alpha^H$, puisque la densité de niveaux d'énergie est seulement $\frac{A}{2}$. Si nous posons l'identité $\alpha \equiv \alpha^H$ il faut donc diviser par deux la chaleur spécifique précédemment obtenue en l'absence de champ magnétique, c'est ce que nous avons fait pour les résultats présentés sur les figure n°III-8, III-9, et III-10.

Afin de mieux préciser les résultats ainsi obtenus nous avons porté la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température dans un cas particulier : $\delta E = 1$ et $\alpha^H = 1$ (figure n°III-11)

Nous avons sur cette figure exprimé la valeur des champs magnétiques appliqués afin de pouvoir comparer avec les résultats expérimentaux obtenus c'est l'objet du paragraphe suivant.

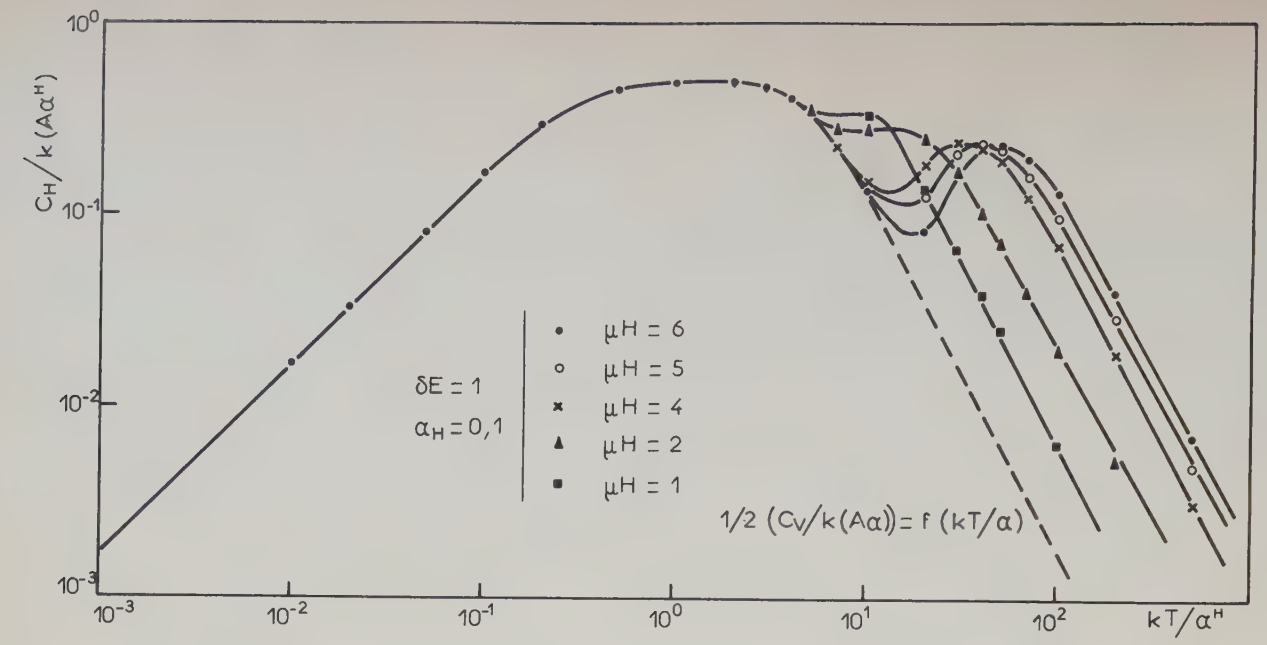


Figure III . 8

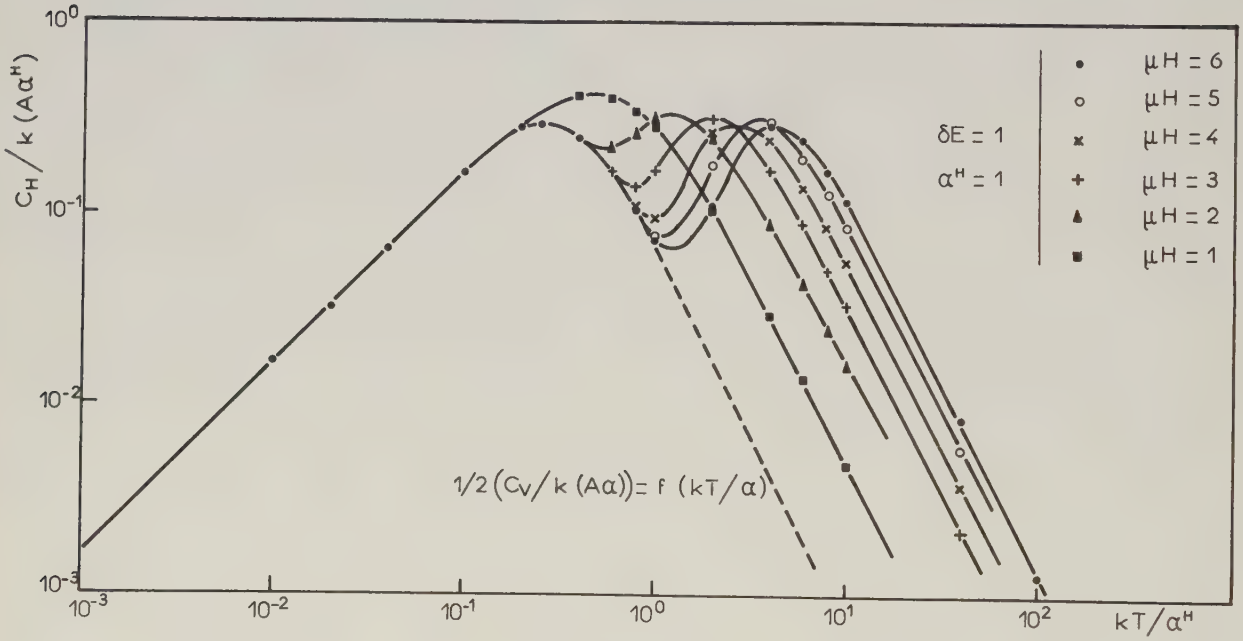
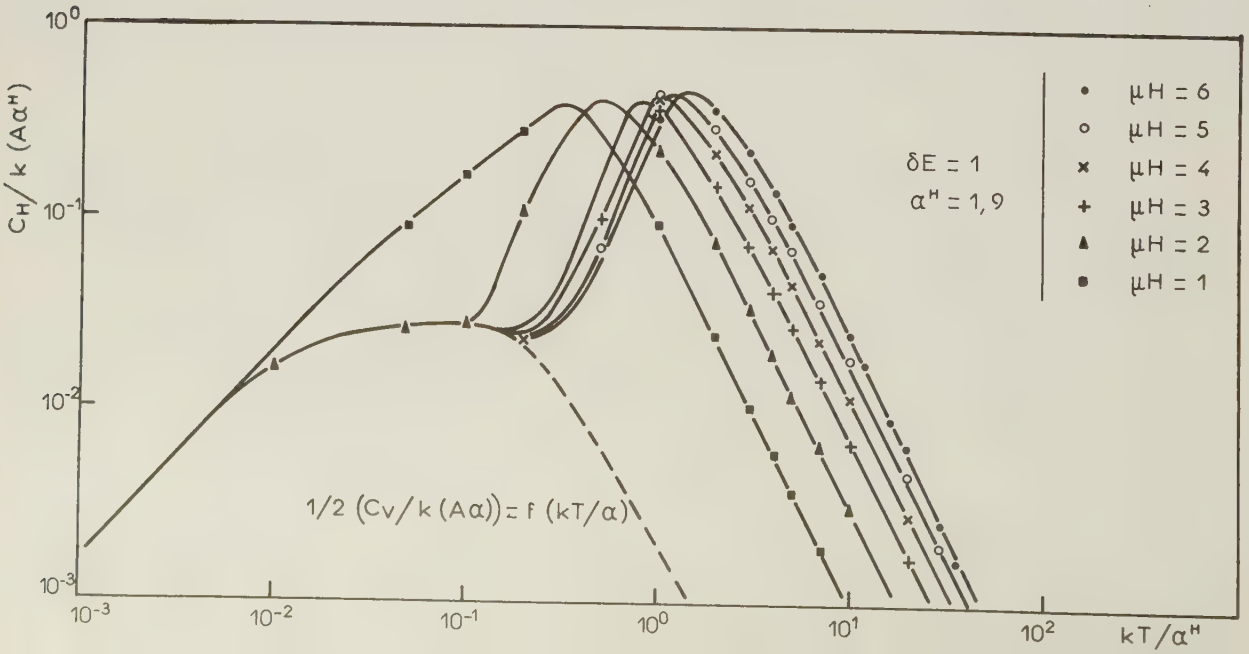


Figure III . 9



II-5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour obtenir une anomalie de chaleur spécifique en présence de champ magnétique qui s'apparente à une anomalie de SCHOTTKY il faut une largeur de bande d'énergie égale ou inférieure à l'énergie magnétique. D'après nos conditions expérimentales il faut donc : $\frac{\delta E}{k} \leqslant 1°K$. Nous devons par conséquent comparer les résultats théoriques et expérimentaux en tenant compte de cette condition fondamentale.

a) Variation thermique du paramagnétisme

Notre modèle peut évidemment rendre compte qualitativement des écarts à la loi de Curie observés. Cependant si $\frac{\delta E}{k} \leqslant 1°K$ nous voyons immédiatement que la gamme de température explorée 2°-300°K est telle que nous devons toujours nous trouver dans l'approximation des hautes-températures où la loi de Curie, modifiée du facteur (1-r) tenant compte du coefficient de remplissage devrait être observée : une première difficulté apparait donc au cours de cette analyse.

b) Variation thermique de la chaleur spécifique

En l'absence de champ magnétique une anomalie de chaleur spécifique doit exister au dessous de 1°K d'après les hypothèses effectuées. Une telle anomalie n'a pa pu être observée dans cette étude étant donné le domaine de température exploré mais semble avoir été détectée sur d'autres carbones[3][4]. En outre sur un graphite irradié LEMERLE[12] a mis en évidence le début d'une anomalie vers 1,5°-2°K qui ne dépend pas de la valeur du champ magnétique appliqué. La comparaison de ces résultats expérimentaux[12] avec les courbes théoriques tracées figure n°III-11 montrent un bon accord qui semble bien indiquer que le modèle proposé rend bien compte des faits observés.

c) Influence du champ magnétique sur la chaleur spécifique

La chaleur spécifique magnétique observée sur le graphite irradié[12] offre des similitudes avec celle observée sur ces charbons d'anthracène. La comparaison avec une anomalie de SCHOTTKY idéale[11] met en évidence deux caractéristiques singulières.-Déplacement vers les hautes températures des maxima de chaleur spécifique par rapport au cas usuel.

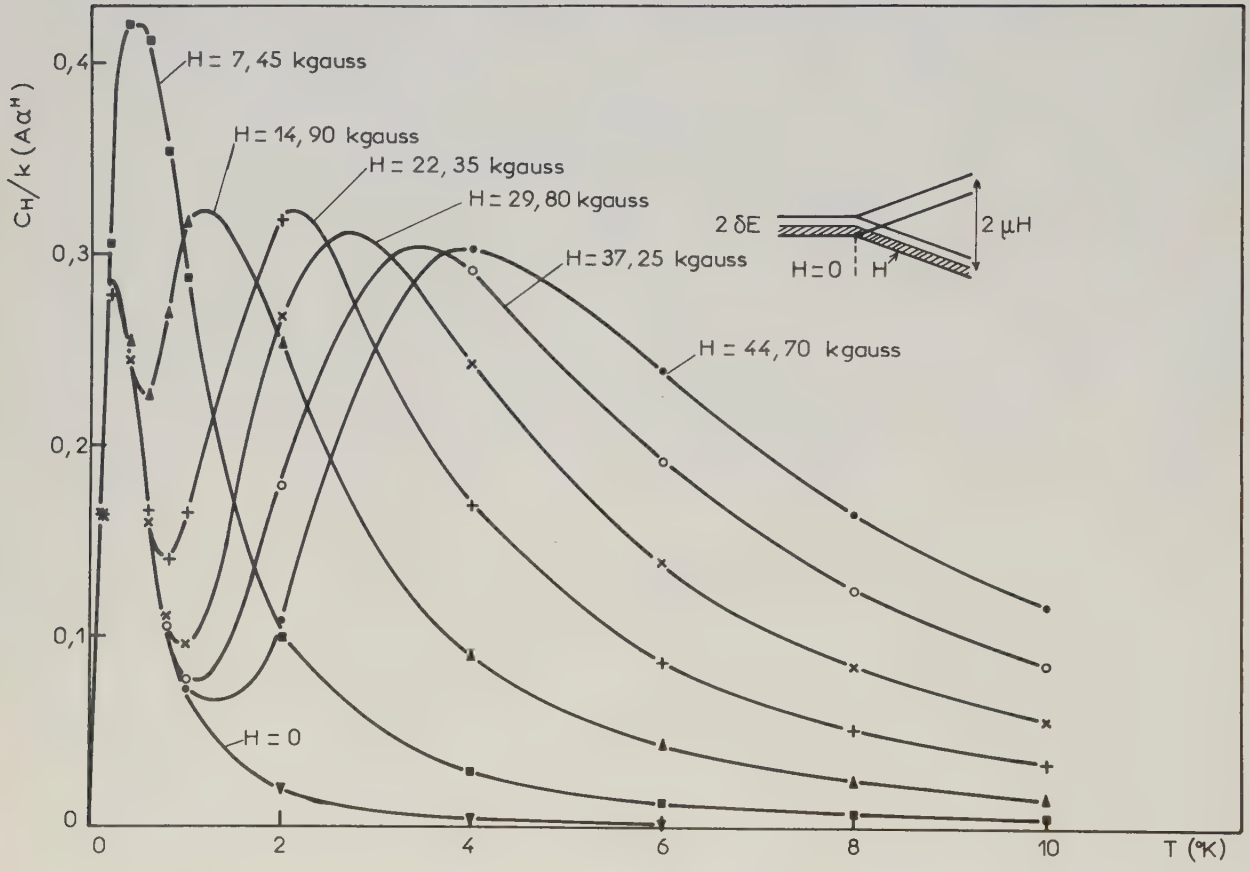


Figure III - 11

- Variation des intensités des maxima de chaleur spécifique en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Le modèle proposé permet d'expliquer le déplacement des maxima vers les hautes températures. Il est facile de comparer les températures correspondant aux maxima de chaleur spécifique (figure III-11) avec ceux calculés dans le cas d'une anomalie de SCHOTTKY,

$$(T_{max} = 0,6 \ \frac{2\mu H}{k} = 0,0805 \ H \text{ en KGauss})$$

et de montrer qu'il y a un déplacement important, fonction du taux de remplissage de la bande d'énergie, qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure n°II-10 et II-12).

Cependant dans notre modèle comme dans le cas d'une anomalie de SCHOTTKY, les maxima de chaleur spécifique sont indépendants de la valeur du champ magnétique appliqué tout au moins tant qu'il n'y a pas chevauchement avec l'anomalie de chaleur spécifique observée en l'absence de champ magnétique.

II-6 Conclusion

Nous avons développé un modèle très simple en considérant une bande d'énergie étroite dans laquelle le nombre fini de niveaux d'énergie disponiblespour les électrons est situé dans un domaine restreint d'énergie. En définissant un taux de remplissage de cette bande d'énergie nous avons mis en évidence le paramètre essentiel qui permet de caractériser le paramagnétisme de la chaleur spécifique de ce gaz d'électrons. La comparaison des effets observés et calculés en présence de champ magnétique met en évidence les insuffisances du modèle proposé. On peut facilement voir que l'entropie associée à la chaleur spécifique magnétique sera indépendante du champ magnétique appliqué comme dans le cas d'une anomalie de SCHOTTKY et contrairement aux résultats expérimentaux (tableau IV). Pour palier cette insuffisance il serait nécessaire de considérer que le nombre d'électrons dans la bande d'énergie soit fonction de la température et, indépendamment, du champ magnétique appliqué.

En l'absence de toute preuve expérimentale, il ne semble pas très intéressant de tenir compte de cet effet qui ajoutera un ou deux paramètres supplémentaires au modèle proposé. Il apparait plus judicieux d'essayer d'effectuer des mesures d'effet magnétothermique afin de déterminer le magnétisme de ces échantillons dans le même gamme de température et de champ magnétique, et de confirmer ainsi l'hypothèse avancée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A.J. LEADBETTER, Physics and chemistry of Glasses vol 9 n°I (1968)

(2) G.L. SALINGER (Article à paraître)

(3) P. DELHAES et Y. HISHIYAMA, Carbon vol 8 pp 31-38 (1970)

(4) A.S. VAGH, K. KAMIYA et S. MROZOWSKI, Communication n°180, 12ième conference du Carbone, BETHLEEM (Juin 1971)

(5) W.K. WONG et E.F. WESTRUM, Journal of Chem. Thermodynamics 3 p 105 (1971)

(6) S. MROZOWSKI, Carbon, vol 9 n°2-A pp 97-109 (1971)

(7) P. FULDE et H. WAGNER Physical Review Letters, Vol 27 n°19 pp 1980-1982(1971)

(8) F. CARMONA, Thèse de Docteur-Ingénieur, (Bordeaux 1971)

(9) W. DUFFY et D.L. STANDBURG, J. Chem. Phys.46 456 (1967)

(10) P.A.FEDDERS et J. KOMMANDER, J. Chem. Phys 52, 2014 (1970)

(11) E.S.R. GOPAL, Specific Heats at Low Temperatures, HEYWOOD BOOKS, (LONDON).

(12) M.Y. LEMERLE, Thèse de 3ème cycle, (Bordeaux 1971)

(13) P. DELHAES, Thèse de Docteur ès Sciences, (Bordeaux 1965).

(14) A. MARCHAND, Thèse Docteur ès Sciences (Paris 1956)

(15) E.C. STONER, Philosophical Magazine 21 p 145 (1936)

(16) P. DELHAES et C. MARAVAL, Communication privée.

CONCLUSION

-:-:-:-:-:-

Nous avons donc étudié une série de carbones non-cristallins entre 1,3 et 4,3°K en présence d'un champ magnétique. Pour ce faire il nous a tout d'abord fallu préparer nos échantillons à partir d'un coke d'anthracène très propre. Ensuite nous avons mis au point un dispositif de mesure de la chaleur spécifique aux très basses températures et en présence d'un champ magnétique intense. Nous avons complété nos mesures de chaleur spécifique magnétique par des mesures de susceptibilité paramagnétique effectuées à l'aide d'une balance magnétique existant au laboratoire. Nous avons ainsi pu montrer que nos échantillons ne suivent pas le loi de Curie.

Nos résultats relatifs aux mesures de chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique confirment, si besoin était, l'existence d'un terme linéaire en fonction de la température, dépendant de la structure du solide. D'autre part l'évolution du coefficient, b, permet de suivre la variation de l'ordre dans le solide considéré. Le désordre dans ce dernier passant par un maximum au voisinage de la température de carbonisation. En ce qui concerne les mesures en présence d'un champ magnétique nous avons effectivement créé une anomalie magnétique de la chaleur spécifique qui est indubitablement due à un effet ZEEMAN sur les centres paramagnétiques localisés. Néanmoins la variation en fonction du champ magnétique appliquée de l'entropie associée à l'anomalie de chaleur spécifique ne peut être interprétée qu'en introduisant un nombre de centres paramagnétiques dépendant du champ appliqué.

Le modèle proposé et étudié nous a permis d'introduire un nouveau paramètre, le degré d'occupation d'une bande d'énergie de largeur infinie et de mettre en évidence son importance dans l'interprétation des anomalies observées.

En effet nous avons montré par le calcul l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique, liée à la limitation des niveaux d'énergie disponibles. Cette anomalie est à comparer avec celle mise en évidence expérimentalement par différents auteurs sur des carbones et des graphites irradiés. Son caractère tout à fait général doit permettre son application à d'autres solides tels que les semi-conducteurs organiques, les semi-conducteurs classiques très dopés; les alliages dilués offrent également des résultats similaires. Par contre l'anomalie en présence de champ magnétique plus difficile à interpréter correctement, nécessite la mise en place de mesures d'effet magnétothermique dans ce domaine de température et de champ magnétique.

Ces mesures se sont révélées extrêmement intéressantes ; il apparait néanmoins que cette étude doit être poursuivie au dessous de 1°K afin de confirmer la nature de l'anomalie de chaleur spécifique en l'absence de champ magnétique et vers les hautes températures afin d'élucider complètement le comportement de la chaleur spécifique de ces solides non-cristallins.

ANNEXE

La réalisation de la cellule de mesure de chaleur spécifique a été confiée à l'Atelier de mécanique du Centre de Recherches Paul Pascal. Nous reproduisons ici l'ensemble des plans qui ont été conçus à cette occasion.

- 1ère et 2ème pages

Représentation des différents types de passages étanches utilisés, ainsi qu'un ensemble de vues détaillées du "chapeau" de la cellule.

- 3ème et 4ème pages

Représentation des écrans thermiques et de leur fixation sur les différents tubes de pompage, de passage de canne et de contact thermique ; vue détaillée de la cellule "proprement dite".

- 5ème et 6 ème pages

Les différents dispositifs permettant la fixation des jauges à vide.

Nous avons ensuite porté l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux mesures de chaleur spécifique sur les trois échantillons :

Echantillon HTT 1000°C-14 : les 2 premières pages
" " UØØ°C-14 : les 6 autres pages
" " 5ØØ°C-14 : la dernière page.

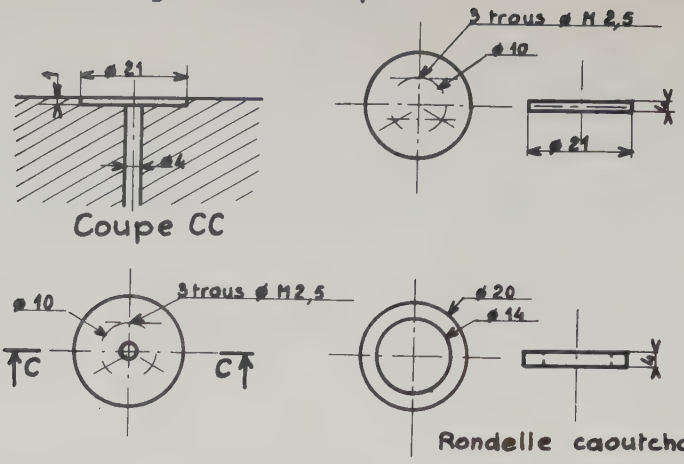
Afin de faciliter la compression de ces tableaux il nous faut préciser la signification des notations utilisées :

TM température moyenne
CP chaleur spécifique
DT variation de la température de l'échantillon enregistrée pendant la période de chauffage.

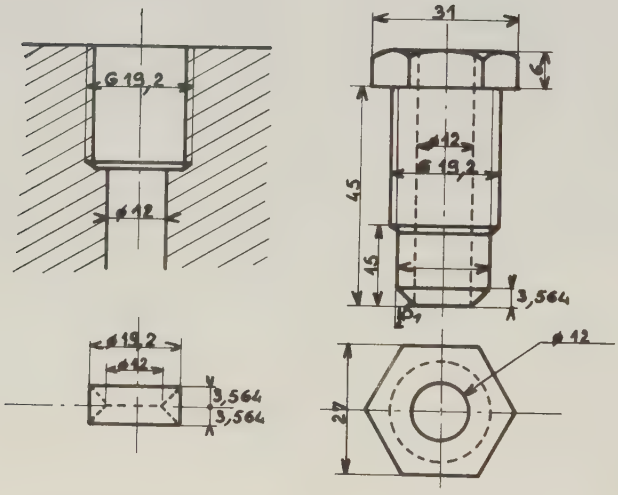
TM**2 carré de la température moyenne.
CP/TM rapport chaleur spécifique sur température moyenne

H = Ø champ magnétique nul.
H = 5 Ø " " égal à 20 kgauss
H = 75 " " " à 30 kgauss
H = 1ØØ " " " à 40 kgauss

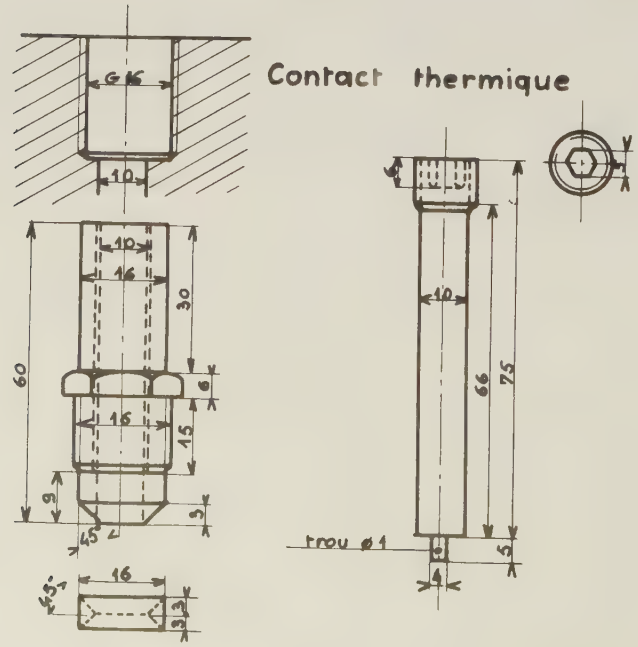
Passage thermocouple

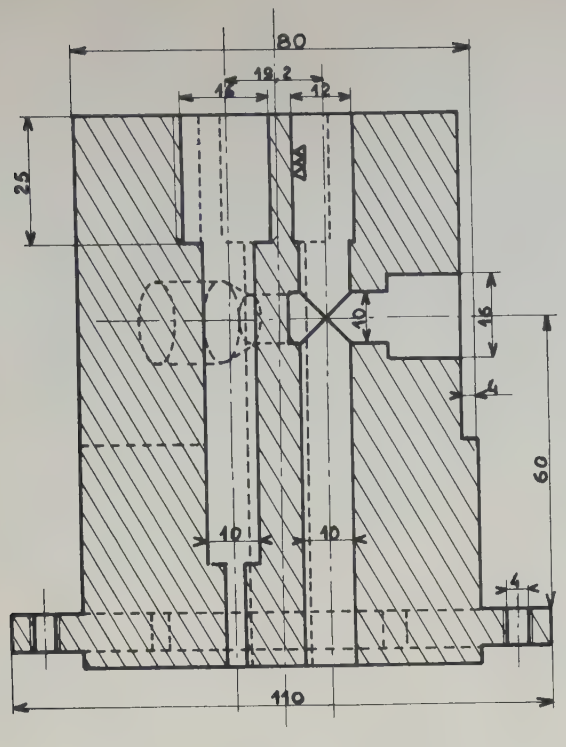


Passage de canne

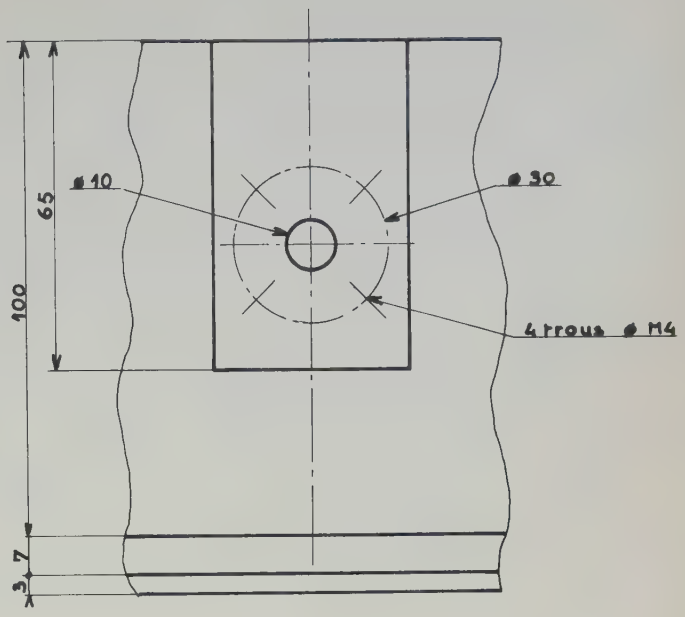


Contact thermique

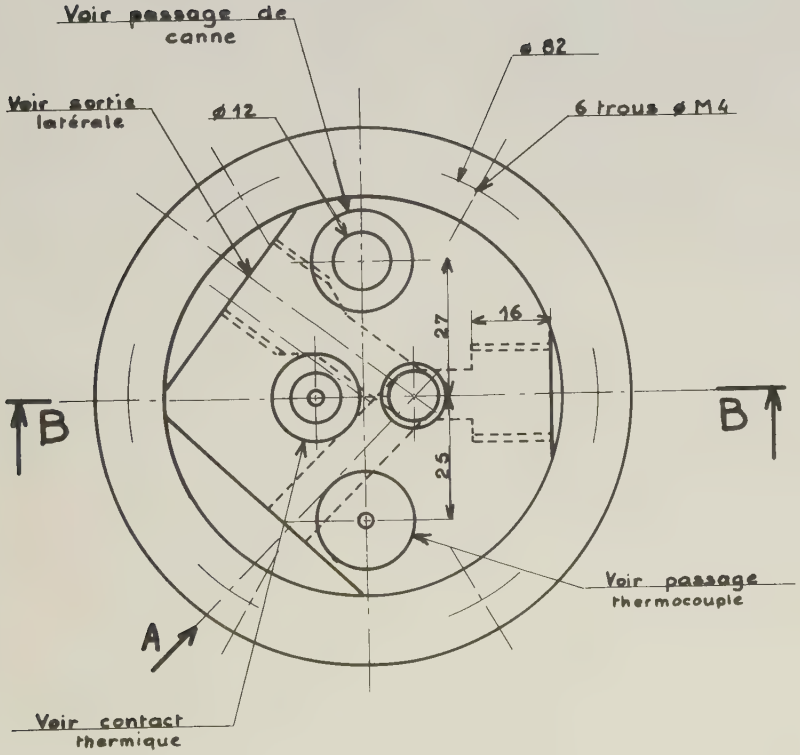




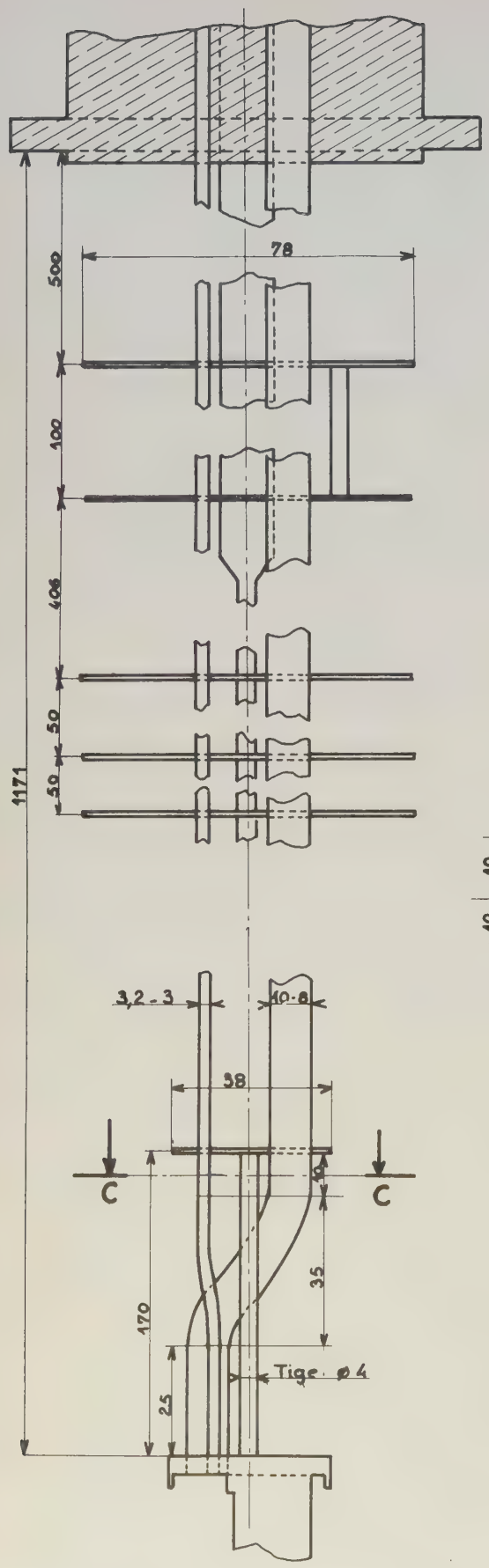
Coupe BB

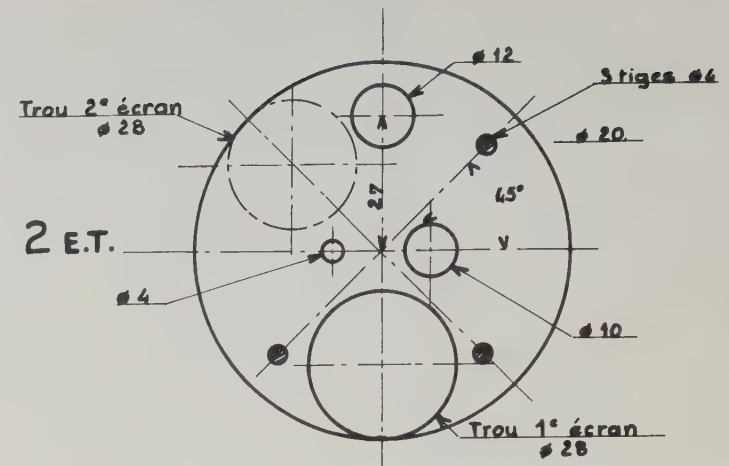


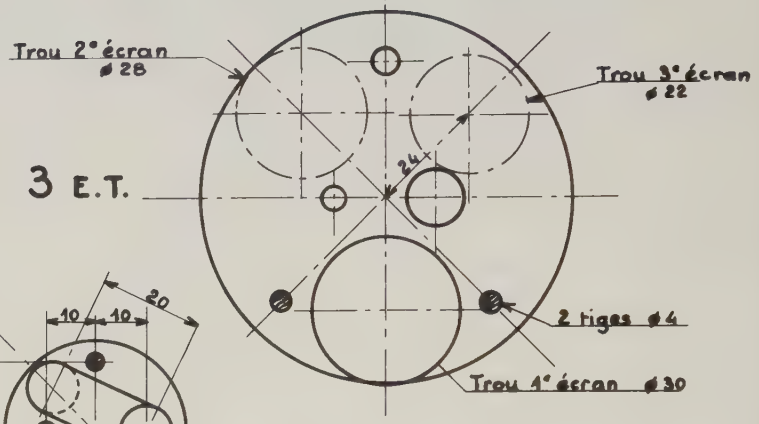
Vue A

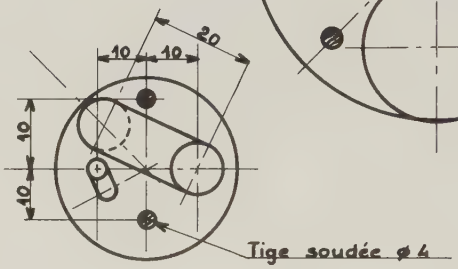


Ecrans thermiques

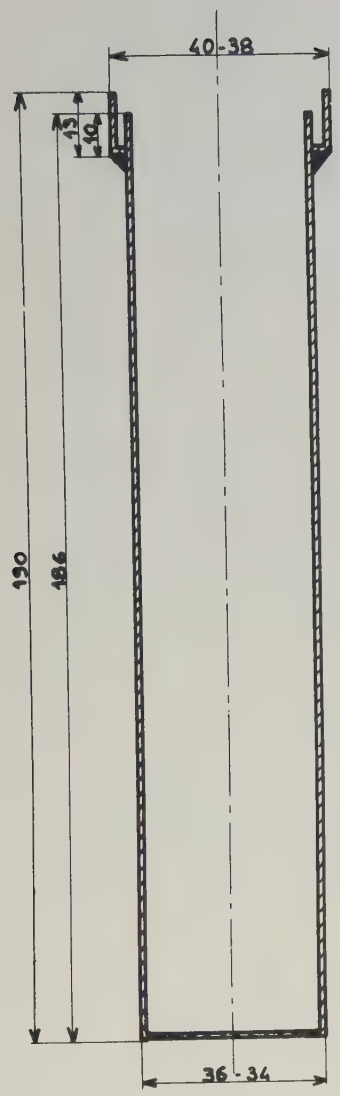


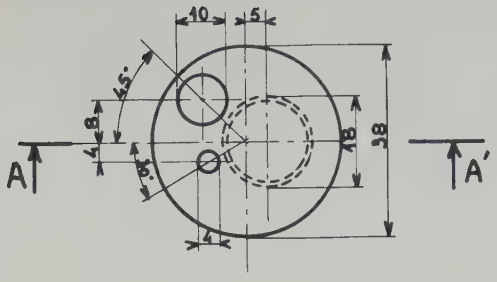


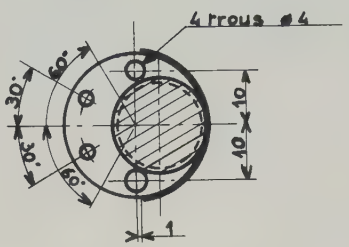




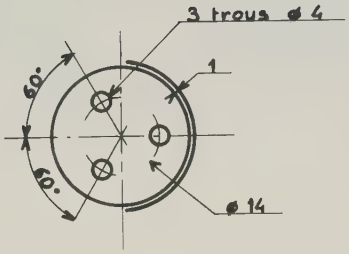
Coupe CC



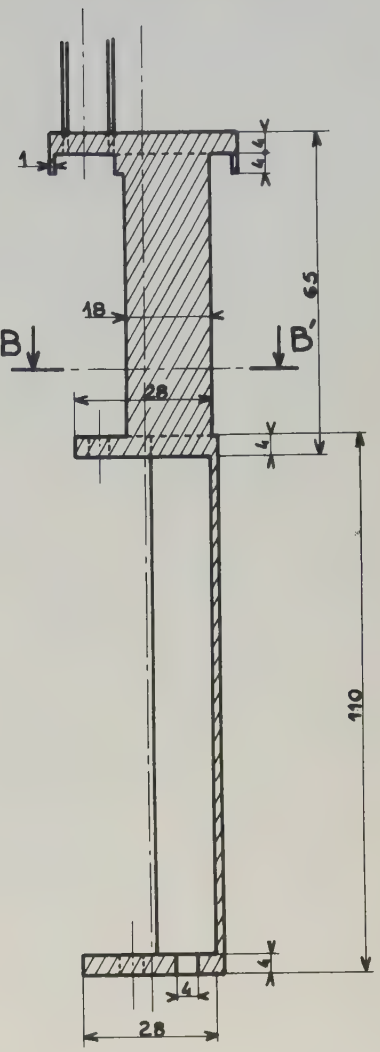


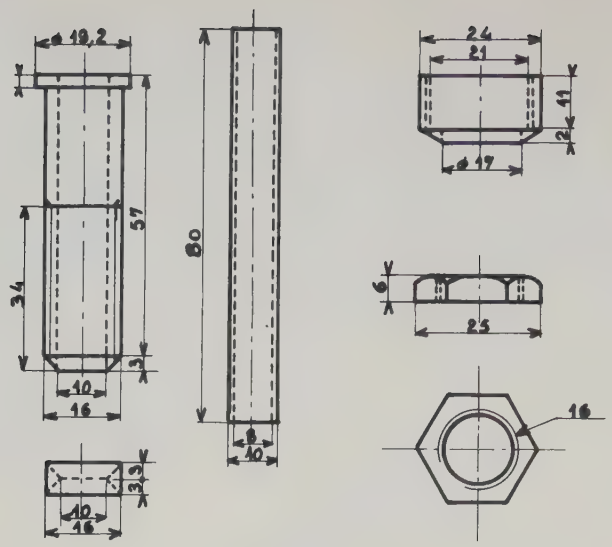


Coupe BB'

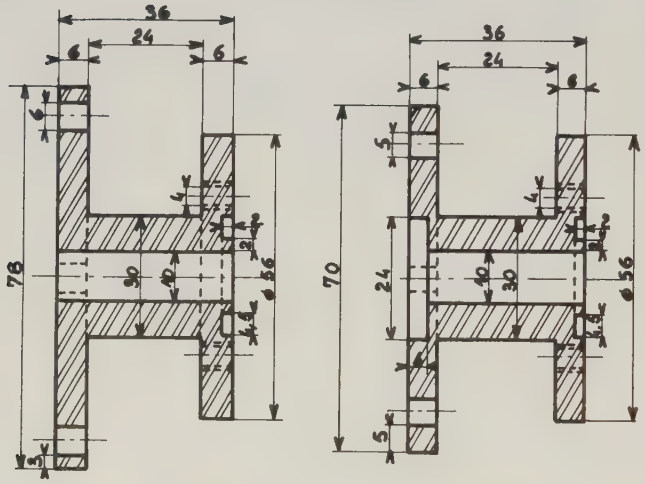


Coupe AA'

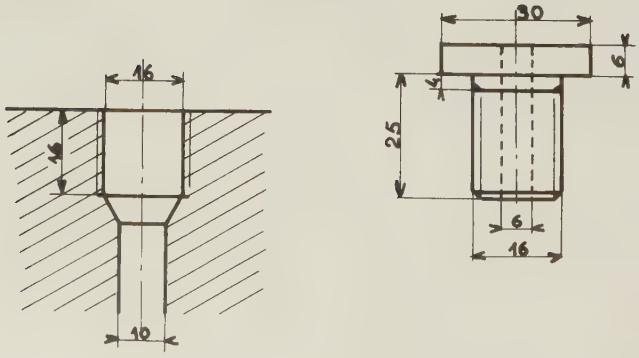




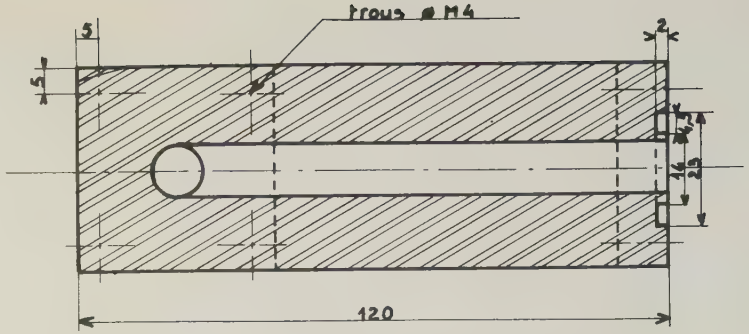
Sortie de pompage



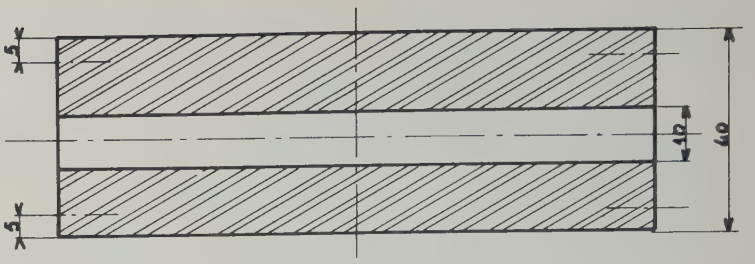
Raccords de jauge



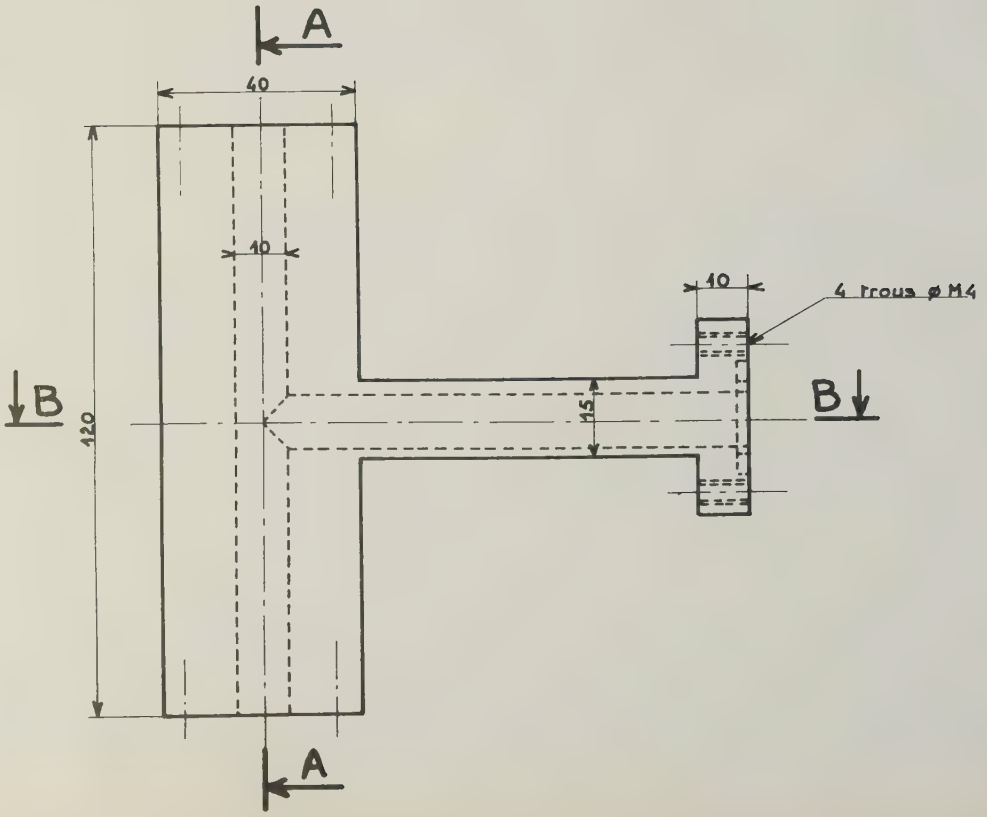
Sortie latérale



Coupe BB



Coupe AA



```
TM= 0.423821E+1    CP= 0.567389E+1    DT= 0.130605E+0
TM**2= 0.179624E+2    CP/TM= 0.133874E+1    H= 0

TM= 0.420728E+1    CP= 0.537333E+1    DT= 0.125930E+0
TM**2= 0.177011E+2    CP/TM= 0.127715E+1    H= 0

TM= 0.432803E+1    CP= 0.574152E+1    DT= 0.124549E+0
TM**2= 0.187318E+2    CP/TM= 0.132659E+1    H= 0

TM= 0.443503E+1    CP= 0.624430E+1    DT= 0.118072E+0
TM**2= 0.196694E+2    CP/TM= 0.140795E+1    H= 0

TM= 0.450881E+1    CP= 0.668249E+1    DT= 0.118505E+0
TM**2= 0.203293E+2    CP/TM= 0.148209E+1    H= 0

TM= 0.323150E+1    CP= 0.276659E+1    DT= 0.364485E-1
TM**2= 0.104426E+2    CP/TM= 0.856132E+0    H= 0

TM= 0.326655E+1    CP= 0.293237E+1    DT= 0.271692E-1
TM**2= 0.106703E+2    CP/TM= 0.897696E+0    H= 0

TM= 0.306154E+1    CP= 0.239888E+1    DT= 0.290327E-1
TM**2= 0.937305E+1    CP/TM= 0.783552E+0    H= 0

TM= 0.308906E+1    CP= 0.252997E+1    DT= 0.294427E-1
TM**2= 0.954231E+1    CP/TM= 0.819010E+0    H= 0

TM= 0.160567E+1    CP= 0.554386E+0    DT= 0.285139E-1
TM**2= 0.257817E+1    CP/TM= 0.345269E+0    H= 0

TM= 0.170303E+1    CP= 0.529030E+0    DT= 0.513525E-1
TM**2= 0.290032E+1    CP/TM= 0.310640E+0    H= 0

TM= 0.160931E+1    CP= 0.566739E+0    DT= 0.333476E-1
TM**2= 0.258988E+1    CP/TM= 0.352162E+0    H= 0

TM= 0.169495E+1    CP= 0.630411E+0    DT= 0.445628E-1
TM**2= 0.287286E+1    CP/TM= 0.371934E+0    H= 0

TM= 0.176504E+1    CP= 0.553763E+0    DT= 0.534310E-1
TM**2= 0.311537E+1    CP/TM= 0.313739E+0    H= 0

TM= 0.183810E+1    CP= 0.752261E+0    DT= 0.567054E-1
TM**2= 0.337864E+1    CP/TM= 0.409258E+0    H= 0

TM= 0.199689E+1    CP= 0.835332E+0    DT= 0.362196E-1
TM**2= 0.398760E+1    CP/TM= 0.418314E+0    H= 0

TM= 0.205024E+1    CP= 0.928876E+0    DT= 0.374861E-1
TM**2= 0.420348E+1    CP/TM= 0.453057E+0    H= 0

TM= 0.246146E+1    CP= 0.135325E+1    DT= 0.547352E-1
TM**2= 0.605879E+1    CP/TM= 0.549777E+0    H= 0

TM= 0.244247E+1    CP= 0.139946E+1    DT= 0.798311E-1
TM**2= 0.596568E+1    CP/TM= 0.572971E+0    H= 0

TM= 0.219884E+1    CP= 0.107977E+1    DT= 0.517273E-1
TM**2= 0.483489E+1    CP/TM= 0.491065E+0    H= 0

TM= 0.225497E+1    CP= 0.115087E+1    DT= 0.588369E-1
TM**2= 0.508489E+1    CP/TM= 0.510370E+0    H= 0

TM= 0.232800E+1    CP= 0.129360E+1    DT= 0.996084E-1
TM**2= 0.541958E+1    CP/TM= 0.555673E+0    H= 0

TM= 0.243425E+1    CP= 0.139160E+1    DT= 0.111125E+0
TM**2= 0.592560E+1    CP/TM= 0.571675E+0    H= 0

TM= 0.254973E+1    CP= 0.156884E+1    DT= 0.115718E+0
TM**2= 0.650115E+1    CP/TM= 0.615297E+0    H= 0

TM= 0.266969E+1    CP= 0.176132E+1    DT= 0.135029E+0
TM**2= 0.712725E+1    CP/TM= 0.659746E+0    H= 0

TM= 0.280609E+1    CP= 0.198640E+1    DT= 0.158071E+0
TM**2= 0.787416E+1    CP/TM= 0.707889E+0    H= 0

TM= 0.294378E+1    CP= 0.229803E+1    DT= 0.139033E+0
TM**2= 0.866588E+1    CP/TM= 0.780638E+0    H= 0

TM= 0.307014E+1    CP= 0.250151E+1    DT= 0.153824E+0
TM**2= 0.942578E+1    CP/TM= 0.814787E+0    H= 0

TM= 0.322429E+1    CP= 0.286124E+1    DT= 0.180979E+0
TM**2= 0.103960E+2    CP/TM= 0.887402E+0    H= 0

TM= 0.337662E+1    CP= 0.301608E+1    DT= 0.151064E+0
TM**2= 0.114015E+2    CP/TM= 0.893225E+0    H= 0

TM= 0.358900E+1    CP= 0.358823E+1    DT= 0.159174E+0
TM**2= 0.128809E+2    CP/TM= 0.999787E+0    H= 0

TM= 0.376116E+1    CP= 0.413608E+1    DT= 0.196666E+0
TM**2= 0.141463E+2    CP/TM= 0.109968E+1    H= 0

TM= 0.396755E+1    CP= 0.470464E+1    DT= 0.244444E+0
TM**2= 0.157414E+2    CP/TM= 0.118578E+1    H= 0

TM= 0.432298E+1    CP= 0.545884E+1    DT= 0.213338E+0
TM**2= 0.186881E+2    CP/TM= 0.126275E+1    H= 0

TM= 0.433737E+1    CP= 0.598061E+1    DT= 0.220472E+0
TM**2= 0.188128E+2    CP/TM= 0.137885E+1    H= 0

TM= 0.439260E+1    CP= 0.648978E+1    DT= 0.144952E+0
TM**2= 0.192949E+2    CP/TM= 0.147743E+1    H= 0

TM= 0.414462E+1    CP= 0.531133E+1    DT= 0.458183E-1
TM**2= 0.171778E+2    CP/TM= 0.128149E+1    H= 0

TM= 0.415802E+1    CP= 0.531974E+1    DT= 0.564270E-1
TM**2= 0.172890E+2    CP/TM= 0.127939E+1    H= 0

TM= 0.419168E+1    CP= 0.580015E+1    DT= 0.553608E-1
TM**2= 0.175702E+2    CP/TM= 0.138372E+1    H= 50

TM= 0.425497E+1    CP= 0.574794E+1    DT= 0.482044E-1
TM**2= 0.181047E+2    CP/TM= 0.135087E+1    H= 100

TM= 0.428967E+1    CP= 0.597048E+1    DT= 0.467701E-1
TM**2= 0.184012E+2    CP/TM= 0.139182E+1    H= 100

TM= 0.421049E+1    CP= 0.547435E+1    DT= 0.636768E-1
TM**2= 0.177281E+2    CP/TM= 0.130017E+1    H= 50

TM= 0.133691E+1    CP= 0.399516E+0    DT= 0.510692E-2
TM**2= 0.178733E+1    CP/TM= 0.298835E+0    H= 0

TM= 0.134327E+1    CP= 0.434040E+0    DT= 0.114688E-1
TM**2= 0.180438E+1    CP/TM= 0.323122E+0    H= 0

TM= 0.142518E+1    CP= 0.460963E+0    DT= 0.101809E-1
TM**2= 0.203113E+1    CP/TM= 0.323442E+0    H= 0

TM= 0.144892E+1    CP= 0.475638E+0    DT= 0.103068E-1
TM**2= 0.209937E+1    CP/TM= 0.328271E+0    H= 0

TM= 0.150647E+1    CP= 0.574968E+0    DT= 0.105958E-1
TM**2= 0.225142E+1    CP/TM= 0.381790E+0    H= 50

TM= 0.134808E+1    CP= 0.112768E+1    DT= 0.605201E-2
TM**2= 0.181732E+1    CP/TM= 0.836512E+0    H= 50

TM= 0.157752E+1    CP= 0.646073E+0    DT= 0.638056E-2
TM**2= 0.248857E+1    CP/TM= 0.409549E+0    H= 100

TM= 0.149361E+1    CP= 0.547479E+0    DT= 0.833559E-2
TM**2= 0.223088E+1    CP/TM= 0.366546E+0    H= 50

TM= 0.156542E+1    CP= 0.634806E+0    DT= 0.132970E-1
TM**2= 0.245054E+1    CP/TM= 0.405518E+0    H= 50

TM= 0.156910E+1    CP= 0.625776E+0    DT= 0.983811E-2
TM**2= 0.246209E+1    CP/TM= 0.398810E+0    H= 50

TM= 0.160854E+1    CP= 0.627828E+0    DT= 0.619745E-2
TM**2= 0.258742E+1    CP/TM= 0.390307E+0    H= 100

TM= 0.161908E+1    CP= 0.636345E+0    DT= 0.931597E-2
TM**2= 0.262142E+1    CP/TM= 0.393028E+0    H= 100

TM= 0.153663E+1    CP= 0.598343E+0    DT= 0.145063E-1
TM**2= 0.236123E+1    CP/TM= 0.389386E+0    H= 50

TM= 0.154261E+1    CP= 0.613162E+0    DT= 0.127382E-1
TM**2= 0.237967E+1    CP/TM= 0.397481E+0    H= 50

TM= 0.164652E+1    CP= 0.689786E+0    DT= 0.664043E-2
TM**2= 0.271103E+1    CP/TM= 0.418936E+0    H= 100

TM= 0.165730E+1    CP= 0.665079E+0    DT= 0.698328E-2
TM**2= 0.274665E+1    CP/TM= 0.401301E+0    H= 100

TM= 0.158693E+1    CP= 0.624501E+0    DT= 0.145278E-1
TM**2= 0.251836E+1    CP/TM= 0.393526E+0    H= 50

TM= 0.159711E+1    CP= 0.633756E+0    DT= 0.161323E-1
TM**2= 0.255076E+1    CP/TM= 0.396814E+0    H= 50

TM= 0.170069E+1    CP= 0.661551E+0    DT= 0.125117E-1
TM**2= 0.289234E+1    CP/TM= 0.388989E+0    H= 100

TM= 0.171332E+1    CP= 0.654446E+0    DT= 0.127444E-1
TM**2= 0.293546E+1    CP/TM= 0.381975E+0    H= 100

TM= 0.163690E+1    CP= 0.688570E+0    DT= 0.142788E-1
TM**2= 0.267945E+1    CP/TM= 0.420653E+0    H= 50

TM= 0.165161E+1    CP= 0.675048E+0    DT= 0.193591E-1
TM**2= 0.272781E+1    CP/TM= 0.408721E+0    H= 50

TM= 0.185914E+1    CP= 0.830600E+0    DT= 0.142231E-1
TM**2= 0.345641E+1    CP/TM= 0.446765E+0    H= 100

TM= 0.186841E+1    CP= 0.851497E+0    DT= 0.107388E-1
TM**2= 0.349098E+1    CP/TM= 0.455732E+0    H= 100

TM= 0.194525E+1    CP= 0.802446E+0    DT= 0.253758E-1
TM**2= 0.378402E+1    CP/TM= 0.412514E+0    H= 50

TM= 0.196081E+1    CP= 0.929927E+0    DT= 0.296654E-1
TM**2= 0.384480E+1    CP/TM= 0.474255E+0    H= 50

TM= 0.199433E+1    CP= 0.944214E+0    DT= 0.365505E-1
TM**2= 0.397738E+1    CP/TM= 0.473447E+0    H= 50

TM= 0.159094E+1    CP= 0.632405E+0    DT= 0.167636E-1
TM**2= 0.253109E+1    CP/TM= 0.397503E+0    H= 50

TM= 0.161107E+1    CP= 0.648654E+0    DT= 0.154085E-1
TM**2= 0.259555E+1    CP/TM= 0.402622E+0    H= 50

TM= 0.163230E+1    CP= 0.681555E+0    DT= 0.128345E-1
TM**2= 0.266442E+1    CP/TM= 0.417541E+0    H= 50
```

```
TM= 0.164524E+1    CP= 0.664445E+0    DT= 0.148453E-1
TM**2= 0.270683E+1    CP/TM= 0.403857E+0    H= 50

TM= 0.169581E+1    CP= 0.687402E+0    DT= 0.159115E-1
TM**2= 0.287579E+1    CP/TM= 0.405351E+0    H= 50

TM= 0.172717E+1    CP= 0.726529E+0    DT= 0.160250E-1
TM**2= 0.298311E+1    CP/TM= 0.420647E+0    H= 50

TM= 0.187154E+1    CP= 0.826649E+0    DT= 0.227608E-1
TM**2= 0.350266E+1    CP/TM= 0.441694E+0    H= 50

TM= 0.190435E+1    CP= 0.878635E+0    DT= 0.260696E-1
TM**2= 0.362655E+1    CP/TM= 0.461383E+0    H= 50

TM= 0.193561E+1    CP= 0.888939E+0    DT= 0.288863E-1
TM**2= 0.374659E+1    CP/TM= 0.459254E+0    H= 50

TM= 0.196560E+1    CP= 0.895067E+0    DT= 0.339808E-1
TM**2= 0.386359E+1    CP/TM= 0.455365E+0    H= 50

TM= 0.199770E+1    CP= 0.950438E+0    DT= 0.360164E-1
TM**2= 0.399084E+1    CP/TM= 0.475764E+0    H= 50

TM= 0.203339E+1    CP= 0.101906E+1    DT= 0.400705E-1
TM**2= 0.413468E+1    CP/TM= 0.501166E+0    H= 50

TM= 0.210829E+1    CP= 0.104721E+1    DT= 0.423641E-1
TM**2= 0.444489E+1    CP/TM= 0.496714E+0    H= 50

TM= 0.161107E+1    CP= 0.648654E+0    DT= 0.154085E-1
TM**2= 0.259555E+1    CP/TM= 0.402622E+0    H= 50

TM= 0.163230E+1    CP= 0.681555E+0    DT= 0.128345E-1
TM**2= 0.266442E+1    CP/TM= 0.417541E+0    H= 50

TM= 0.164524E+1    CP= 0.664445E+0    DT= 0.148453E-1
TM**2= 0.270683E+1    CP/TM= 0.403857E+0    H= 50

TM= 0.169581E+1    CP= 0.687402E+0    DT= 0.159115E-1
TM**2= 0.287579E+1    CP/TM= 0.405351E+0    H= 50

TM= 0.172717E+1    CP= 0.726529E+0    DT= 0.160250E-1
TM**2= 0.298311E+1    CP/TM= 0.420647E+0    H= 50

TM= 0.187154E+1    CP= 0.826649E+0    DT= 0.227608E-1
TM**2= 0.350266E+1    CP/TM= 0.441694E+0    H= 50

TM= 0.190435E+1    CP= 0.878635E+0    DT= 0.260696E-1
TM**2= 0.362655E+1    CP/TM= 0.461383E+0    H= 50

TM= 0.193561E+1    CP= 0.888939E+0    DT= 0.288863E-1
TM**2= 0.374659E+1    CP/TM= 0.459254E+0    H= 50

TM= 0.196560E+1    CP= 0.895067E+0    DT= 0.339808E-1
TM**2= 0.386359E+1    CP/TM= 0.455365E+0    H= 50

TM= 0.199770E+1    CP= 0.950438E+0    DT= 0.360164E-1
TM**2= 0.399084E+1    CP/TM= 0.475764E+0    H= 50

TM= 0.203339E+1    CP= 0.101906E+1    DT= 0.400705E-1
TM**2= 0.413468E+1    CP/TM= 0.501166E+0    H= 50

TM= 0.210829E+1    CP= 0.104721E+1    DT= 0.423641E-1
TM**2= 0.444489E+1    CP/TM= 0.496714E+0    H= 50

TM= 0.222214E+1    CP= 0.118866E+1    DT= 0.486116E-1
TM**2= 0.493790E+1    CP/TM= 0.534917E+0    H= 50

TM= 0.230299E+1    CP= 0.124853E+1    DT= 0.534618E-1
TM**2= 0.530378E+1    CP/TM= 0.542133E+0    H= 50

TM= 0.240943E+1    CP= 0.142623E+1    DT= 0.111974E+0
TM**2= 0.580534E+1    CP/TM= 0.591940E+0    H= 50

TM= 0.252551E+1    CP= 0.158427E+1    DT= 0.116659E+0
TM**2= 0.637819E+1    CP/TM= 0.627310E+0    H= 50

TM= 0.265149E+1    CP= 0.184443E+1    DT= 0.139302E+0
TM**2= 0.703044E+1    CP/TM= 0.695618E+0    H= 50

TM= 0.280320E+1    CP= 0.206295E+1    DT= 0.174243E+0
TM**2= 0.785794E+1    CP/TM= 0.735927E+0    H= 50

TM= 0.297515E+1    CP= 0.242992E+1    DT= 0.196977E+0
TM**2= 0.885152E+1    CP/TM= 0.816739E+0    H= 50

TM= 0.313225E+1    CP= 0.419721E+1    DT= 0.152767E+0
TM**2= 0.981102E+1    CP/TM= 0.133999E+1    H= 50

TM= 0.327413E+1    CP= 0.300439E+1    DT= 0.169506E+0
TM**2= 0.107199E+2    CP/TM= 0.917614E+0    H= 50

TM= 0.341458E+1    CP= 0.343072E+1    DT= 0.159541E+0
TM**2= 0.116593E+2    CP/TM= 0.100472E+1    H= 50

TM= 0.175905E+1    CP= 0.708189E+0    DT= 0.108771E-1
TM**2= 0.309426E+1    CP/TM= 0.402597E+0    H= 100

TM= 0.176622E+1    CP= 0.779848E+0    DT= 0.110021E-1
TM**2= 0.311953E+1    CP/TM= 0.441535E+0    H= 100

TM= 0.178285E+1    CP= 0.779692E+0    DT= 0.954533E-2
TM**2= 0.317858E+1    CP/TM= 0.437327E+0    H= 100

TM= 0.180143E+1    CP= 0.794509E+0    DT= 0.109966E-1
TM**2= 0.324517E+1    CP/TM= 0.441041E+0    H= 100

TM= 0.181275E+1    CP= 0.744346E+0    DT= 0.101315E-1
TM**2= 0.328606E+1    CP/TM= 0.410613E+0    H= 100

TM= 0.182491E+1    CP= 0.813395E+0    DT= 0.915003E-2
TM**2= 0.333032E+1    CP/TM= 0.445716E+0    H= 100

TM= 0.183789E+1    CP= 0.773571E+0    DT= 0.157022E-1
TM**2= 0.337785E+1    CP/TM= 0.420901E+0    H= 100

TM= 0.185269E+1    CP= 0.813111E+0    DT= 0.117812E-1
TM**2= 0.343248E+1    CP/TM= 0.438879E+0    H= 100

TM= 0.186731E+1    CP= 0.816674E+0    DT= 0.141272E-1
TM**2= 0.348688E+1    CP/TM= 0.437351E+0    H= 100

TM= 0.188091E+1    CP= 0.856859E+0    DT= 0.125575E-1
TM**2= 0.353784E+1    CP/TM= 0.455554E+0    H= 100

TM= 0.189434E+1    CP= 0.891814E+0    DT= 0.182848E-1
TM**2= 0.358855E+1    CP/TM= 0.470776E+0    H= 100

TM= 0.190917E+1    CP= 0.859556E+0    DT= 0.143890E-1
TM**2= 0.364493E+1    CP/TM= 0.450224E+0    H= 100

TM= 0.194479E+1    CP= 0.914197E+0    DT= 0.177006E-1
TM**2= 0.378221E+1    CP/TM= 0.470074E+0    H= 100

TM= 0.196378E+1    CP= 0.939653E+0    DT= 0.164632E-1
TM**2= 0.385644E+1    CP/TM= 0.478491E+0    H= 100

TM= 0.198610E+1    CP= 0.899981E+0    DT= 0.156979E-1
TM**2= 0.394462E+1    CP/TM= 0.453138E+0    H= 100

TM= 0.201232E+1    CP= 0.101834E+1    DT= 0.235757E-1
TM**2= 0.404943E+1    CP/TM= 0.506055E+0    H= 100

TM= 0.205022E+1    CP= 0.102076E+1    DT= 0.268821E-1
TM**2= 0.420343E+1    CP/TM= 0.497878E+0    H= 100

TM= 0.208873E+1    CP= 0.104766E+1    DT= 0.293560E-1
TM**2= 0.436279E+1    CP/TM= 0.501578E+0    H= 100

TM= 0.213521E+1    CP= 0.106395E+1    DT= 0.327987E-1
TM**2= 0.455914E+1    CP/TM= 0.498289E+0    H= 100

TM= 0.217259E+1    CP= 0.115188E+1    DT= 0.317793E-1
TM**2= 0.472017E+1    CP/TM= 0.530187E+0    H= 100

TM= 0.221550E+1    CP= 0.119388E+1    DT= 0.371246E-1
TM**2= 0.490847E+1    CP/TM= 0.538675E+0    H= 100

TM= 0.226821E+1    CP= 0.133234E+1    DT= 0.418176E-1
TM**2= 0.514478E+1    CP/TM= 0.587399E+0    H= 100

TM= 0.236136E+1    CP= 0.138880E+1    DT= 0.458660E-1
TM**2= 0.557604E+1    CP/TM= 0.588138E+0    H= 100

TM= 0.242571E+1    CP= 0.145981E+1    DT= 0.529041E-1
TM**2= 0.588407E+1    CP/TM= 0.601811E+0    H= 100

TM= 0.249885E+1    CP= 0.162261E+1    DT= 0.764742E-1
TM**2= 0.624425E+1    CP/TM= 0.649345E+0    H= 100

TM= 0.268998E+1    CP= 0.193063E+1    DT= 0.823517E-1
TM**2= 0.723602E+1    CP/TM= 0.717711E+0    H= 100

TM= 0.278630E+1    CP= 0.208880E+1    DT= 0.105484E+0
TM**2= 0.776349E+1    CP/TM= 0.749666E+0    H= 100

TM= 0.288378E+1    CP= 0.229415E+1    DT= 0.910282E-1
TM**2= 0.831619E+1    CP/TM= 0.795536E+0    H= 100

TM= 0.297349E+1    CP= 0.248717E+1    DT= 0.993058E-1
TM**2= 0.884165E+1    CP/TM= 0.836448E+0    H= 100

TM= 0.307978E+1    CP= 0.259745E+1    DT= 0.123413E+0
TM**2= 0.948508E+1    CP/TM= 0.843386E+0    H= 100

TM= 0.319891E+1    CP= 0.294899E+1    DT= 0.135546E+0
TM**2= 0.102330E+2    CP/TM= 0.921674E+0    H= 100

TM= 0.334759E+1    CP= 0.326244E+1    DT= 0.174121E+0
TM**2= 0.112063E+2    CP/TM= 0.974563E+0    H= 100

TM= 0.347021E+1    CP= 0.355237E+1    DT= 0.104281E+0
TM**2= 0.120423E+2    CP/TM= 0.102367E+1    H= 100

TM= 0.354447E+1    CP= 0.397913E+1    DT= 0.817881E-1
TM**2= 0.125633E+2    CP/TM= 0.112263E+1    H= 100

TM= 0.365358E+1    CP= 0.380048E+1    DT= 0.680084E-1
TM**2= 0.133486E+2    CP/TM= 0.104020E+1    H= 100

TM= 0.374669E+1    CP= 0.426367E+1    DT= 0.822830E-1
TM**2= 0.140377E+2    CP/TM= 0.113798E+1    H= 100

TM= 0.386143E+1    CP= 0.440520E+1    DT= 0.985918E-1
TM**2= 0.149106E+2    CP/TM= 0.114081E+1    H= 100

TM= 0.399075E+1    CP= 0.527759E+1    DT= 0.804081E-1
TM**2= 0.159261E+2    CP/TM= 0.132245E+1    H= 100

TM= 0.410897E+1    CP= 0.523117E+1    DT= 0.105375E+0
TM**2= 0.168836E+2    CP/TM= 0.127310E+1    H= 100

TM= 0.422155E+1    CP= 0.562296E+1    DT= 0.961933E-1
TM**2= 0.178215E+2    CP/TM= 0.133196E+1    H= 100
```

```
TM= 0.434867E+1    CP= 0.109419E+2    DT= 0.563802E-1
TM**2= 0.189126E+2    CP/TM= 0.251605E+1    H= 0

TM= 0.433841E+1    CP= 0.117738E+2    DT= 0.451963E-1
TM**2= 0.188218E+2    CP/TM= 0.271364E+1    H= 0

TM= 0.315015E+1    CP= 0.536717E+1    DT= 0.172615E-1
TM**2= 0.992347E+1    CP/TM= 0.171012E+1    H= 0

TM= 0.318602E+1    CP= 0.537138E+1    DT= 0.200425E-1
TM**2= 0.101507E+2    CP/TM= 0.168591E+1    H= 0

TM= 0.333744E+1    CP= 0.631854E+1    DT= 0.228616E-1
TM**2= 0.111385E+2    CP/TM= 0.189322E+1    H= 0

TM= 0.335894E+1    CP= 0.644654E+1    DT= 0.240793E-1
TM**2= 0.112825E+2    CP/TM= 0.191921E+1    H= 0

TM= 0.338113E+1    CP= 0.636618E+1    DT= 0.272386E-1
TM**2= 0.114320E+2    CP/TM= 0.188285E+1    H= 0

TM= 0.340300E+1    CP= 0.652329E+1    DT= 0.267755E-1
TM**2= 0.115804E+2    CP/TM= 0.191692E+1    H= 0

TM= 0.428555E+1    CP= 0.106740E+2    DT= 0.419205E-1
TM**2= 0.183659E+2    CP/TM= 0.249070E+1    H= 0

TM= 0.147703E+1    CP= 0.149579E+1    DT= 0.118731E-1
TM**2= 0.218164E+1    CP/TM= 0.101269E+1    H= 0

TM= 0.148904E+1    CP= 0.149218E+1    DT= 0.127095E-1
TM**2= 0.221726E+1    CP/TM= 0.100210E+1    H= 0

TM= 0.150025E+1    CP= 0.152124E+1    DT= 0.127004E-1
TM**2= 0.225076E+1    CP/TM= 0.101399E+1    H= 0

TM= 0.151304E+1    CP= 0.152433E+1    DT= 0.138776E-1
TM**2= 0.228930E+1    CP/TM= 0.100745E+1    H= 0

TM= 0.158234E+1    CP= 0.165330E+1    DT= 0.157624E-1
TM**2= 0.250382E+1    CP/TM= 0.104484E+1    H= 0.

TM= 0.159807E+1    CP= 0.175604E+1    DT= 0.188694E-1
TM**2= 0.255383E+1    CP/TM= 0.109885E+1    H= 0

TM= 0.161466E+1    CP= 0.170612E+1    DT= 0.178965E-1
TM**2= 0.260715E+1    CP/TM= 0.105664E+1    H= 0

TM= 0.163650E+1    CP= 0.171426E+1    DT= 0.200794E-1
TM**2= 0.267814E+1    CP/TM= 0.104751E+1    H= 0

TM= 0.166208E+1    CP= 0.183502E+1    DT= 0.219553E-1
TM**2= 0.276251E+1    CP/TM= 0.110405E+1    H= 0

TM= 0.168628E+1    CP= 0.180366E+1    DT= 0.229146E-1
TM**2= 0.284354E+1    CP/TM= 0.106961E+1    H= 0

TM= 0.171204E+1    CP= 0.183267E+1    DT= 0.270689E-1
TM**2= 0.293111E+1    CP/TM= 0.107045E+1    H= 0

TM= 0.173833E+1    CP= 0.190227E+1    DT= 0.233457E-1
TM**2= 0.302150E+1    CP/TM= 0.109430E+1    H= 0

TM= 0.176430E+1    CP= 0.195815E+1    DT= 0.250262E-1
TM**2= 0.311277E+1    CP/TM= 0.110987E+1    H= 0

TM= 0.179459E+1    CP= 0.196651E+1    DT= 0.256852E-1
TM**2= 0.322055E+1    CP/TM= 0.109579E+1    H= 0

TM= 0.182329E+1    CP= 0.201508E+1    DT= 0.306760E-1
TM**2= 0.332441E+1    CP/TM= 0.110516E+1    H= 0

TM= 0.185192E+1    CP= 0.210600E+1    DT= 0.311490E-1
TM**2= 0.350410E+1    CP/TM= 0.112504E+1    H= 0

TM= 0.190422E+1    CP= 0.217415E+1    DT= 0.331943E-1
TM**2= 0.362608E+1    CP/TM= 0.114175E+1    H= 0

TM= 0.193738E+1    CP= 0.222666E+1    DT= 0.337075E-1
TM**2= 0.375345E+1    CP/TM= 0.114931E+1    H= 0

TM= 0.205790E+1    CP= 0.250411E+1    DT= 0.510466E-1
TM**2= 0.423494E+1    CP/TM= 0.121683E+1    H= 0

TM= 0.209501E+1    CP= 0.253906E+1    DT= 0.243313E-1
TM**2= 0.438906E+1    CP/TM= 0.121196E+1    H= 0

TM= 0.216054E+1    CP= 0.262799E+1    DT= 0.223574E-1
TM**2= 0.466792E+1    CP/TM= 0.121636E+1    H= 0

TM= 0.218524E+1    CP= 0.271864E+1    DT= 0.222425E-1
TM**2= 0.477528E+1    CP/TM= 0.124418E+1    H= 0

TM= 0.247671E+1    CP= 0.323044E+1    DT= 0.246539E-1
TM**2= 0.613410E+1    CP/TM= 0.130432E+1    H= 0

TM= 0.250321E+1    CP= 0.344653E+1    DT= 0.332810E-1
TM**2= 0.626608E+1    CP/TM= 0.137684E+1    H= 0

TM= 0.252828E+1    CP= 0.355587E+1    DT= 0.323682E-1
TM**2= 0.639220E+1    CP/TM= 0.140644E+1    H= 0

TM= 0.255245E+1    CP= 0.369207E+1    DT= 0.282151E-1
TM**2= 0.651501E+1    CP/TM= 0.144648E+1    H= 0

TM= 0.260167E+1    CP= 0.377981E+1    DT= 0.353790E-1
TM**2= 0.676870E+1    CP/TM= 0.145283E+1    H= 0

TM= 0.263020E+1    CP= 0.385769E+1    DT= 0.317418E-1
TM**2= 0.691797E+1    CP/TM= 0.146668E+1    H= 0

TM= 0.265873E+1    CP= 0.390114E+1    DT= 0.383639E-1
TM**2= 0.706913E+1    CP/TM= 0.146726E+1    H= 0

TM= 0.268300E+1    CP= 0.405280E+1    DT= 0.168493E-1
TM**2= 0.719954E+1    CP/TM= 0.151054E+1    H= 0

TM= 0.273666E+1    CP= 0.411670E+1    DT= 0.147928E-1
TM**2= 0.748934E+1    CP/TM= 0.150427E+1    H= 0

TM= 0.311817E+1    CP= 0.512936E+1    DT= 0.192290E-1
TM**2= 0.972302E+1    CP/TM= 0.164499E+1    H= 0

TM= 0.322130E+1    CP= 0.575883E+1    DT= 0.169870E-1
TM**2= 0.103768E+2    CP/TM= 0.178773E+1    H= 0

TM= 0.325820E+1    CP= 0.599123E+1    DT= 0.166201E-1
TM**2= 0.106158E+2    CP/TM= 0.183861E+1    H= 0

TM= 0.327347E+1    CP= 0.619006E+1    DT= 0.203035E-1
TM**2= 0.107155E+2    CP/TM= 0.189098E+1    H= 0

TM= 0.329103E+1    CP= 0.609290E+1    DT= 0.214662E-1
TM**2= 0.108309E+2    CP/TM= 0.185136E+1    H= 0

TM= 0.390176E+1    CP= 0.875502E+1    DT= 0.304731E-1
TM**2= 0.152237E+2    CP/TM= 0.224386E+1    H= 0

TM= 0.431352E+1    CP= 0.113189E+2    DT= 0.466712E-1
TM**2= 0.186064E+2    CP/TM= 0.262406E+1    H= 0

TM= 0.425698E+1    CP= 0.105721E+2    DT= 0.390744E-1
TM**2= 0.181219E+2    CP/TM= 0.248349E+1    H= 0

TM= 0.429953E+1    CP= 0.112109E+2    DT= 0.396825E-1
TM**2= 0.184859E+2    CP/TM= 0.260748E+1    H= 0

TM= 0.411669E+1    CP= 0.966245E+1    DT= 0.301751E-1
TM**2= 0.169471E+2    CP/TM= 0.234714E+1    H= 0

TM= 0.414186E+1    CP= 0.104599E+2    DT= 0.357596E-1
TM**2= 0.171549E+2    CP/TM= 0.252542E+1    H= 0

TM= 0.322907E+1    CP= 0.571274E+1    DT= 0.254133E-1
TM**2= 0.104269E+2    CP/TM= 0.176915E+1    H= 0

TM= 0.317665E+1    CP= 0.552476E+1    DT= 0.166818E-1
TM**2= 0.100911E+2    CP/TM= 0.173917E+1    H= 0

TM= 0.305561E+1    CP= 0.488913E+1    DT= 0.155874E-1
TM**2= 0.933674E+1    CP/TM= 0.160005E+1    H= 0

TM= 0.306973E+1    CP= 0.508723E+1    DT= 0.199784E-1
TM**2= 0.942328E+1    CP/TM= 0.165721E+1    H= 0

TM= 0.268474E+1    CP= 0.375373E+1    DT= 0.272014E-1
TM**2= 0.720787E+1    CP/TM= 0.139817E+1    H= 0

TM= 0.155334E+1    CP= 0.153255E+1    DT= 0.179973E-1
TM**2= 0.241288E+1    CP/TM= 0.986613E+0    H= 0

TM= 0.153863E+1    CP= 0.149401E+1    DT= 0.209623E-1
TM**2= 0.236738E+1    CP/TM= 0.971000E+0    H= 0

TM= 0.164156E+1    CP= 0.159956E+1    DT= 0.232364E-1
TM**2= 0.269474E+1    CP/TM= 0.974410E+0    H= 0

TM= 0.162811E+1    CP= 0.162028E+2    DT= 0.269947E-2
TM**2= 0.265075E+1    CP/TM= 0.995158E+1    H= 0

TM= 0.160392E+1    CP= 0.159540E+1    DT= 0.223618E-1
TM**2= 0.257257E+1    CP/TM= 0.994685E+0    H= 0

TM= 0.159254E+1    CP= 0.149261E+1    DT= 0.255125E-1
TM**2= 0.253618E+1    CP/TM= 0.937254E+0    H= 0

TM= 0.167437E+1    CP= 0.160541E+1    DT= 0.269473E-1
TM**2= 0.280352E+1    CP/TM= 0.958814E+0    H= 0

TM= 0.421861E+1    CP= 0.106075E+2    DT= 0.424755E-1
TM**2= 0.177966E+2    CP/TM= 0.251445E+1    H= 0

TM= 0.408462E+1    CP= 0.920892E+1    DT= 0.476853E-1
TM**2= 0.166841E+2    CP/TM= 0.225453E+1    H= 0

TM= 0.398745E+1    CP= 0.906737E+1    DT= 0.410392E-1
TM**2= 0.158997E+2    CP/TM= 0.227397E+1    H= 0

TM= 0.321793E+1    CP= 0.608531E+1    DT= 0.183570E-1
TM**2= 0.103550E+2    CP/TM= 0.189106E+1    H= 0

TM= 0.308188E+1    CP= 0.540377E+1    DT= 0.175332E-1
TM**2= 0.949798E+1    CP/TM= 0.175340E+1    H= 0

TM= 0.296534E+1    CP= 0.509866E+1    DT= 0.161657E-1
TM**2= 0.879323E+1    CP/TM= 0.171942E+1    H= 0

TM= 0.274372E+1    CP= 0.456078E+1    DT= 0.127789E-1
TM**2= 0.752801E+1    CP/TM= 0.166226E+1    H= 0
```

```
TM= 0.186907E+1    CP= 0.260991E+1    DT= 0.216772E-1
TM**2= 0.349342E+1    CP/TM= 0.139631E+1    H= 50

TM= 0.193306E+1    CP= 0.276517E+1    DT= 0.253367E-1
TM**2= 0.358376E+1    CP/TM= 0.144482E+1    H= 50

TM= 0.191708E+1    CP= 0.279085E+1    DT= 0.262107E-1
TM**2= 0.367521E+1    CP/TM= 0.145576E+1    H= 50

TM= 0.194530E+1    CP= 0.280718E+1    DT= 0.306774E-1
TM**2= 0.378420E+1    CP/TM= 0.144305E+1    H= 50

TM= 0.197382E+1    CP= 0.293983E+1    DT= 0.334778E-1
TM**2= 0.389597E+1    CP/TM= 0.148941E+1    H= 50

TM= 0.203875E+1    CP= 0.300751E+1    DT= 0.363788E-1
TM**2= 0.415649E+1    CP/TM= 0.147517E+1    H= 50

TM= 0.207121E+1    CP= 0.310665E+1    DT= 0.359945E-1
TM**2= 0.428992E+1    CP/TM= 0.149993E+1    H= 50

TM= 0.209909E+1    CP= 0.314871E+1    DT= 0.419519E-1
TM**2= 0.440618E+1    CP/TM= 0.150003E+1    H= 50

TM= 0.214059E+1    CP= 0.330346E+1    DT= 0.498997E-1
TM**2= 0.458215E+1    CP/TM= 0.154324E+1    H= 50

TM= 0.218264E+1    CP= 0.343116E+1    DT= 0.497142E-1
TM**2= 0.476392E+1    CP/TM= 0.157202E+1    H= 50

TM= 0.222390E+1    CP= 0.348860E+1    DT= 0.494108E-1
TM**2= 0.494575E+1    CP/TM= 0.156861E+1    H= 50

TM= 0.227248E+1    CP= 0.358491E+1    DT= 0.657792E-1
TM**2= 0.516418E+1    CP/TM= 0.157753E+1    H= 50

TM= 0.254262E+1    CP= 0.438716E+1    DT= 0.333459E-1
TM**2= 0.646495E+1    CP/TM= 0.172545E+1    H= 50

TM= 0.257456E+1    CP= 0.438916E+1    DT= 0.350518E-1
TM**2= 0.662838E+1    CP/TM= 0.170482E+1    H= 50

TM= 0.260361E+1    CP= 0.457295E+1    DT= 0.366400E-1
TM**2= 0.677881E+1    CP/TM= 0.175636E+1    H= 50

TM= 0.264182E+1    CP= 0.432606E+1    DT= 0.366992E-1
TM**2= 0.697923E+1    CP/TM= 0.163752E+1    H= 50

TM= 0.267183E+1    CP= 0.459851E+1    DT= 0.361664E-1
TM**2= 0.713870E+1    CP/TM= 0.172110E+1    H= 50

TM= 0.270408E+1    CP= 0.476177E+1    DT= 0.373311E-1
TM**2= 0.731209E+1    CP/TM= 0.176095E+1    H= 50

TM= 0.274193E+1    CP= 0.484645E+1    DT= 0.438421E-1
TM**2= 0.751821E+1    CP/TM= 0.176753E+1    H= 50

TM= 0.278232E+1    CP= 0.500480E+1    DT= 0.400016E-1
TM**2= 0.774131E+1    CP/TM= 0.179878E+1    H= 50

TM= 0.312229E+1    CP= 0.596774E+1    DT= 0.652873E-1
TM**2= 0.974870E+1    CP/TM= 0.191133E+1    H= 50

TM= 0.317859E+1    CP= 0.602665E+1    DT= 0.709838E-1
TM**2= 0.101034E+2    CP/TM= 0.189601E+1    H= 50

TM= 0.324045E+1    CP= 0.656857E+1    DT= 0.750308E-1
TM**2= 0.105005E+2    CP/TM= 0.202705E+1    H= 50

TM= 0.330026E+1    CP= 0.674499E+1    DT= 0.686918E-1
TM**2= 0.108917E+2    CP/TM= 0.204377E+1    H= 50

TM= 0.356783E+1    CP= 0.767061E+1    DT= 0.998539E-1
TM**2= 0.127294E+2    CP/TM= 0.214993E+1    H= 50

TM= 0.371154E+1    CP= 0.963530E+1    DT= 0.339557E-1
TM**2= 0.137755E+2    CP/TM= 0.259603E+1    H= 50

TM= 0.423343E+1    CP= 0.135285E+2    DT= 0.305346E-1
TM**2= 0.179219E+2    CP/TM= 0.319375E+1    H= 100

TM= 0.389577E+1    CP= 0.822103E+1    DT= 0.335519E-1
TM**2= 0.151770E+2    CP/TM= 0.212564E+1    H= 50

TM= 0.392261E+1    CP= 0.855004E+1    DT= 0.288570E-1
TM**2= 0.153868E+2    CP/TM= 0.217967E+1    H= 50

TM= 0.394585E+1    CP= 0.865707E+1    DT= 0.276339E-1
TM**2= 0.155697E+2    CP/TM= 0.219397E+1    H= 50

TM= 0.396799E+1    CP= 0.870459E+1    DT= 0.314115E-1
TM**2= 0.157449E+2    CP/TM= 0.219378E+1    H= 50

TM= 0.403124E+1    CP= 0.950123E+1    DT= 0.313195E-1
TM**2= 0.162509E+2    CP/TM= 0.235689E+1    H= 50

TM= 0.404822E+1    CP= 0.967639E+1    DT= 0.316235E-1
TM**2= 0.163880E+2    CP/TM= 0.239026E+1    H= 50

TM= 0.407196E+1    CP= 0.964275E+1    DT= 0.349061E-1
TM**2= 0.165810E+2    CP/TM= 0.236897E+1    H= 50

TM= 0.409322E+1    CP= 0.974205E+1    DT= 0.324436E-1
TM**2= 0.167544E+2    CP/TM= 0.238084E+1    H= 50

TM= 0.415581E+1    CP= 0.101222E+2    DT= 0.469759E-1
TM**2= 0.172707E+2    CP/TM= 0.243605E+1    H= 50

TM= 0.418282E+1    CP= 0.100446E+2    DT= 0.361551E-1
TM**2= 0.174893E+2    CP/TM= 0.240238E+1    H= 50

TM= 0.421145E+1    CP= 0.104647E+2    DT= 0.474991E-1
TM**2= 0.177363E+2    CP/TM= 0.248483E+1    H= 50

TM= 0.424753E+1    CP= 0.106429E+2    DT= 0.462619E-1
TM**2= 0.180414E+2    CP/TM= 0.250569E+1    H= 50

TM= 0.428635E+1    CP= 0.108464E+2    DT= 0.484333E-1
TM**2= 0.183728E+2    CP/TM= 0.253045E+1    H= 50

TM= 0.432447E+1    CP= 0.110541E+2    DT= 0.507250E-1
TM**2= 0.187089E+2    CP/TM= 0.255617E+1    H= 50

TM= 0.436093E+1    CP= 0.115563E+2    DT= 0.460974E-1
TM**2= 0.190176E+2    CP/TM= 0.264996E+1    H= 50

TM= 0.439893E+1    CP= 0.114807E+2    DT= 0.551306E-1
TM**2= 0.193529E+2    CP/TM= 0.260987E+1    H= 50

TM= 0.443536E+1    CP= 0.124933E+2    DT= 0.410104E-1
TM**2= 0.196724E+2    CP/TM= 0.281677E+1    H= 50

TM= 0.446480E+1    CP= 0.123706E+2    DT= 0.453433E-1
TM**2= 0.199344E+2    CP/TM= 0.277075E+1    H= 50

TM= 0.449645E+1    CP= 0.134199E+2    DT= 0.427443E-1
TM**2= 0.202170E+2    CP/TM= 0.298457E+1    H= 50

TM= 0.452447E+1    CP= 0.135843E+2    DT= 0.361822E-1
TM**2= 0.204708E+2    CP/TM= 0.300248E+1    H= 50

TM= 0.447059E+1    CP= 0.125382E+2    DT= 0.479263E-1
TM**2= 0.199862E+2    CP/TM= 0.280460E+1    H= 50

TM= 0.140379E+1    CP= 0.186625E+1    DT= 0.112571E-1
TM**2= 0.197064E+1    CP/TM= 0.134366E+1    H= 50

TM= 0.140595E+1    CP= 0.198657E+1    DT= 0.101227E-1
TM**2= 0.197670E+1    CP/TM= 0.141297E+1    H= 50

TM= 0.141770E+1    CP= 0.189191E+1    DT= 0.125548E-1
TM**2= 0.200987E+1    CP/TM= 0.133449E+1    H= 50

TM= 0.143329E+1    CP= 0.184710E+1    DT= 0.109165E-1
TM**2= 0.205433E+1    CP/TM= 0.128871E+1    H= 50

TM= 0.144675E+1    CP= 0.181472E+1    DT= 0.131283E-1
TM**2= 0.209318E+1    CP/TM= 0.125432E+1    H= 50

TM= 0.146260E+1    CP= 0.200900E+1    DT= 0.114127E-1
TM**2= 0.213921E+1    CP/TM= 0.137357E+1    H= 50

TM= 0.157299E+1    CP= 0.212270E+1    DT= 0.206306E-1
TM**2= 0.247431E+1    CP/TM= 0.134946E+1    H= 50

TM= 0.157791E+1    CP= 0.216486E+1    DT= 0.149427E-1
TM**2= 0.248979E+1    CP/TM= 0.137197E+1    H= 50

TM= 0.158607E+1    CP= 0.212869E+1    DT= 0.159173E-1
TM**2= 0.251561E+1    CP/TM= 0.134211E+1    H= 50

TM= 0.159125E+1    CP= 0.221354E+1    DT= 0.163571E-1
TM**2= 0.253209E+1    CP/TM= 0.139106E+1    H= 50

TM= 0.160168E+1    CP= 0.220821E+1    DT= 0.183557E-1
TM**2= 0.256536E+1    CP/TM= 0.137868E+1    H= 50

TM= 0.160893E+1    CP= 0.219619E+1    DT= 0.156453E-1
TM**2= 0.258865E+1    CP/TM= 0.136500E+1    H= 50

TM= 0.161900E+1    CP= 0.222781E+1    DT= 0.174436E-1
TM**2= 0.262118E+1    CP/TM= 0.137603E+1    H= 50

TM= 0.166025E+1    CP= 0.224728E+1    DT= 0.188863E-1
TM**2= 0.275642E+1    CP/TM= 0.135358E+1    H= 50

TM= 0.167719E+1    CP= 0.224260E+1    DT= 0.193268E-1
TM**2= 0.281298E+1    CP/TM= 0.133711E+1    H= 50

TM= 0.169733E+1    CP= 0.228186E+1    DT= 0.211842E-1
TM**2= 0.288095E+1    CP/TM= 0.134437E+1    H= 50

TM= 0.171823E+1    CP= 0.237182E+1    DT= 0.218374E-1
TM**2= 0.295231E+1    CP/TM= 0.138038E+1    H= 50

TM= 0.174240E+1    CP= 0.239771E+1    DT= 0.237803E-1
TM**2= 0.303596E+1    CP/TM= 0.137609E+1    H= 50

TM= 0.176577E+1    CP= 0.247888E+1    DT= 0.248271E-1
TM**2= 0.311797E+1    CP/TM= 0.140364E+1    H= 50

TM= 0.179193E+1    CP= 0.249346E+1    DT= 0.242249E-1
TM**2= 0.321102E+1    CP/TM= 0.139149E+1    H= 50

TM= 0.182395E+1    CP= 0.256370E+1    DT= 0.286159E-1
TM**2= 0.332680E+1    CP/TM= 0.140557E+1    H= 50
```

TM= 0.136314E+1 CP= 0.172121E+1 DT= 0.172099E-1
TM**2= 0.185816E+1 CP/TM= 0.126265E+1 H= 75

TM= 0.139526E+1 CP= 0.155569E+1 DT= 0.195189E-1
TM**2= 0.194682E+1 CP/TM= 0.111510E+1 H= 75

TM= 0.141176E+1 CP= 0.198235E+1 DT= 0.151519E-1
TM**2= 0.199312E+1 CP/TM= 0.140415E+1 H= 75

TM= 0.144043E+1 CP= 0.164900E+1 DT= 0.714916E-2
TM**2= 0.207485E+1 CP/TM= 0.114364E+1 H= 75

TM= 0.145180E+1 CP= 0.190522E+1 DT= 0.769096E-2
TM**2= 0.210773E+1 CP/TM= 0.131231E+1 H= 75

TM= 0.148924E+1 CP= 0.183176E+1 DT= 0.746428E-2
TM**2= 0.221785E+1 CP/TM= 0.122999E+1 H= 75

TM= 0.150069E+1 CP= 0.196260E+1 DT= 0.869446E-2
TM**2= 0.225206E+1 CP/TM= 0.130779E+1 H= 75

TM= 0.157257E+1 CP= 0.219383E+1 DT= 0.974955E-2
TM**2= 0.247298E+1 CP/TM= 0.139506E+1 H= 75

TM= 0.157990E+1 CP= 0.183466E+1 DT= 0.142212E-1
TM**2= 0.249609E+1 CP/TM= 0.116125E+1 H= 75

TM= 0.160340E+1 CP= 0.183017E+1 DT= 0.132790E-1
TM**2= 0.257090E+1 CP/TM= 0.114142E+1 H= 75

TM= 0.161398E+1 CP= 0.214501E+1 DT= 0.139516E-1
TM**2= 0.260495E+1 CP/TM= 0.132901E+1 H= 75

TM= 0.162985E+1 CP= 0.215944E+1 DT= 0.147066E-1
TM**2= 0.265641E+1 CP/TM= 0.132493E+1 H= 75

TM= 0.163820E+1 CP= 0.228826E+1 DT= 0.130034E-1
TM**2= 0.268370E+1 CP/TM= 0.139681E+1 H= 75

TM= 0.164544E+1 CP= 0.221312E+1 DT= 0.133643E-1
TM**2= 0.270748E+1 CP/TM= 0.134500E+1 H= 75

TM= 0.168553E+1 CP= 0.254827E+1 DT= 0.121331E-1
TM**2= 0.284101E+1 CP/TM= 0.151165E+1 H= 75

TM= 0.169519E+1 CP= 0.253606E+1 DT= 0.170612E-1
TM**2= 0.287366E+1 CP/TM= 0.149604E+1 H= 75

TM= 0.170739E+1 CP= 0.244185E+1 DT= 0.160379E-1
TM**2= 0.291519E+1 CP/TM= 0.143016E+1 H= 75

TM= 0.171562E+1 CP= 0.265696E+1 DT= 0.123793E-1
TM**2= 0.294337E+1 CP/TM= 0.154884E+1 H= 75

TM= 0.172739E+1 CP= 0.249367E+1 DT= 0.176666E-1
TM**2= 0.298388E+1 CP/TM= 0.144360E+1 H= 75

TM= 0.174127E+1 CP= 0.239052E+1 DT= 0.211325E-1
TM**2= 0.303204E+1 CP/TM= 0.137285E+1 H= 75

TM= 0.176219E+1 CP= 0.256468E+1 DT= 0.220124E-1
TM**2= 0.310531E+1 CP/TM= 0.145539E+1 H= 75

TM= 0.179105E+1 CP= 0.261255E+1 DT= 0.218855E-1
TM**2= 0.320788E+1 CP/TM= 0.145866E+1 H= 75

TM= 0.180582E+1 CP= 0.296376E+1 DT= 0.177673E-1
TM**2= 0.326099E+1 CP/TM= 0.164122E+1 H= 75

TM= 0.182322E+1 CP= 0.252277E+1 DT= 0.229097E-1
TM**2= 0.332413E+1 CP/TM= 0.138369E+1 H= 75

TM= 0.184172E+1 CP= 0.268918E+1 DT= 0.249148E-1
TM**2= 0.339194E+1 CP/TM= 0.146014E+1 H= 75

TM= 0.186763E+1 CP= 0.270265E+1 DT= 0.232721E-1
TM**2= 0.348806E+1 CP/TM= 0.150064E+1 H= 75

TM= 0.188596E+1 CP= 0.280531E+1 DT= 0.230599E-1
TM**2= 0.355687E+1 CP/TM= 0.148746E+1 H= 75

TM= 0.190478E+1 CP= 0.269136E+1 DT= 0.235446E-1
TM**2= 0.362821E+1 CP/TM= 0.141294E+1 H= 75

TM= 0.192077E+1 CP= 0.287284E+1 DT= 0.278763E-1
TM**2= 0.368939E+1 CP/TM= 0.149566E+1 H= 75

TM= 0.197462E+1 CP= 0.298294E+1 DT= 0.265989E-1
TM**2= 0.389913E+1 CP/TM= 0.151064E+1 H= 75

TM= 0.199887E+1 CP= 0.299776E+1 DT= 0.218238E-1
TM**2= 0.399549E+1 CP/TM= 0.149972E+1 H= 75

TM= 0.202128E+1 CP= 0.306065E+1 DT= 0.311513E-1
TM**2= 0.408558E+1 CP/TM= 0.151421E+1 H= 75

TM= 0.204884E+1 CP= 0.320077E+1 DT= 0.293361E-1
TM**2= 0.419776E+1 CP/TM= 0.156223E+1 H= 75

TM= 0.207838E+1 CP= 0.323833E+1 DT= 0.364817E-1
TM**2= 0.431968E+1 CP/TM= 0.155810E+1 H= 75

TM= 0.211587E+1 CP= 0.332305E+1 DT= 0.416029E-1
TM**2= 0.447691E+1 CP/TM= 0.157053E+1 H= 75

TM= 0.213429E+1 CP= 0.357890E+1 DT= 0.347827E-1
TM**2= 0.455520E+1 CP/TM= 0.167685E+1 H= 75

TM= 0.217184E+1 CP= 0.362232E+1 DT= 0.421507E-1
TM**2= 0.471688E+1 CP/TM= 0.166785E+1 H= 75

TM= 0.220393E+1 CP= 0.358724E+1 DT= 0.430201E-1
TM**2= 0.485733E+1 CP/TM= 0.162765E+1 H= 75

TM= 0.223764E+1 CP= 0.360362E+1 DT= 0.419791E-1
TM**2= 0.500703E+1 CP/TM= 0.161093E+1 H= 75

TM= 0.227182E+1 CP= 0.366720E+1 DT= 0.445379E-1
TM**2= 0.516115E+1 CP/TM= 0.170225E+1 H= 75

TM= 0.230309E+1 CP= 0.412791E+1 DT= 0.417029E-1
TM**2= 0.530423E+1 CP/TM= 0.179233E+1 H= 75

TM= 0.234232E+1 CP= 0.411195E+1 DT= 0.553554E-1
TM**2= 0.548647E+1 CP/TM= 0.175550E+1 H= 75

TM= 0.238792E+1 CP= 0.433671E+1 DT= 0.535131E-1
TM**2= 0.570215E+1 CP/TM= 0.181610E+1 H= 75

TM= 0.243485E+1 CP= 0.442692E+1 DT= 0.673233E-1
TM**2= 0.592852E+1 CP/TM= 0.181814E+1 H= 75

TM= 0.248795E+1 CP= 0.448956E+1 DT= 0.694944E-1
TM**2= 0.618989E+1 CP/TM= 0.180452E+1 H= 75

TM= 0.254544E+1 CP= 0.479023E+1 DT= 0.635828E-1
TM**2= 0.649455E+1 CP/TM= 0.187967E+1 H= 75

TM= 0.258734E+1 CP= 0.473126E+1 DT= 0.332945E-1
TM**2= 0.669433E+1 CP/TM= 0.182861E+1 H= 75

TM= 0.261607E+1 CP= 0.486437E+1 DT= 0.318709E-1
TM**2= 0.684382E+1 CP/TM= 0.185942E+1 H= 75

TM= 0.265087E+1 CP= 0.477364E+1 DT= 0.417323E-1
TM**2= 0.702711E+1 CP/TM= 0.180078E+1 H= 75

TM= 0.268494E+1 CP= 0.502879E+1 DT= 0.360814E-1
TM**2= 0.720895E+1 CP/TM= 0.187295E+1 H= 75

TM= 0.271786E+1 CP= 0.489452E+1 DT= 0.342168E-1
TM**2= 0.738678E+1 CP/TM= 0.180087E+1 H= 75

TM= 0.275019E+1 CP= 0.530502E+1 DT= 0.342187E-1
TM**2= 0.756357E+1 CP/TM= 0.192896E+1 H= 75

TM= 0.327092E+1 CP= 0.761691E+1 DT= 0.174441E-1
TM**2= 0.106969E+2 CP/TM= 0.232867E+1 H= 75

TM= 0.328656E+1 CP= 0.780382E+1 DT= 0.245501E-1
TM**2= 0.108015E+2 CP/TM= 0.237446E+1 H= 75

TM= 0.344451E+1 CP= 0.764391E+1 DT= 0.200311E-1
TM**2= 0.118646E+2 CP/TM= 0.221915E+1 H= 75

TM= 0.347462E+1 CP= 0.837049E+1 DT= 0.206430E-1
TM**2= 0.120729E+2 CP/TM= 0.240903E+1 H= 75

TM= 0.367202E+1 CP= 0.829362E+1 DT= 0.286416E-1
TM**2= 0.134837E+2 CP/TM= 0.225861E+1 H= 75

TM= 0.243383E+1 CP= 0.484415E+1 DT= 0.629477E-1
TM**2= 0.592355E+1 CP/TM= 0.199033E+1 H= 75

TM= 0.247113E+1 CP= 0.485066E+1 DT= 0.716317E-1
TM**2= 0.610648E+1 CP/TM= 0.196294E+1 H= 75

TM= 0.253715E+1 CP= 0.506655E+1 DT= 0.784641E-1
TM**2= 0.643715E+1 CP/TM= 0.199694E+1 H= 75

TM= 0.258760E+1 CP= 0.524504E+1 DT= 0.835759E-1
TM**2= 0.669571E+1 CP/TM= 0.202698E+1 H= 75

TM= 0.257513E+1 CP= 0.625054E+1 DT= 0.450711E-1
TM**2= 0.662636E+1 CP/TM= 0.217400E+1 H= 75

TM= 0.293852E+1 CP= 0.662344E+1 DT= 0.475612E-1
TM**2= 0.863493E+1 CP/TM= 0.225400E+1 H= 75

TM= 0.292605E+1 CP= 0.643658E+1 DT= 0.401162E-1
TM**2= 0.856174E+1 CP/TM= 0.219767E+1 H= 75

TM= 0.296118E+1 CP= 0.649396E+1 DT= 0.407060E-1
TM**2= 0.876863E+1 CP/TM= 0.219302E+1 H= 75

TM= 0.299842E+1 CP= 0.652452E+1 DT= 0.465979E-1
TM**2= 0.899054E+1 CP/TM= 0.217598E+1 H= 75

TM= 0.303425E+1 CP= 0.666219E+1 DT= 0.420997E-1
TM**2= 0.920666E+1 CP/TM= 0.219566E+1 H= 75

TM= 0.306845E+1 CP= 0.677115E+1 DT= 0.456946E-1
TM**2= 0.941537E+1 CP/TM= 0.220670E+1 H= 75

TM= 0.310249E+1 CP= 0.714387E+1 DT= 0.481470E-1
TM**2= 0.962544E+1 CP/TM= 0.230262E+1 H= 75

TM= 0.314549E+1 CP= 0.725229E+1 DT= 0.496131E-1
TM**2= 0.989414E+1 CP/TM= 0.230561E+1 H= 75

TM= 0.318211E+1 CP= 0.692502E+1 DT= 0.638127E-1
TM**2= 0.101256E+2 CP/TM= 0.217623E+1 H= 75

TM= 0.321564E+1 CP= 0.744629E+1 DT= 0.519983E-1
TM**2= 0.103403E+2 CP/TM= 0.231564E+1 H= 75

TM= 0.323915E+1 CP= 0.733303E+1 DT= 0.254464E-1
TM**2= 0.104920E+2 CP/TM= 0.226387E+1 H= 75

TM= 0.361008E+1 CP= 0.830523E+1 DT= 0.310310E-1
TM**2= 0.130326E+2 CP/TM= 0.230056E+1 H= 75

TM= 0.243383E+1 CP= 0.464415E+1 DT= 0.629477E-1
TM**2= 0.592355E+1 CP/TM= 0.199033E+1 H= 75

TM= 0.247113E+1 CP= 0.485068E+1 DT= 0.716317E-1
TM**2= 0.610648E+1 CP/TM= 0.196294E+1 H= 75

TM= 0.253715E+1 CP= 0.506655E+1 DT= 0.794641E-1
TM**2= 0.643715E+1 CP/TM= 0.199694E+1 H= 75

TM= 0.258760E+1 CP= 0.524504E+1 DT= 0.835759E-1
TM**2= 0.669571E+1 CP/TM= 0.202698E+1 H= 75

TM= 0.265513E+1 CP= 0.625054E+1 DT= 0.450711E-1
TM**2= 0.826636E+1 CP/TM= 0.217400E+1 H= 75

TM= 0.293852E+1 CP= 0.662344E+1 DT= 0.475612E-1
TM**2= 0.863493E+1 CP/TM= 0.225400E+1 H= 75

TM= 0.292605E+1 CP= 0.643050E+1 DT= 0.481162E-1
TM**2= 0.856174E+1 CP/TM= 0.219767E+1 H= 75

TM= 0.296118E+1 CP= 0.649396E+1 DT= 0.487866E-1
TM**2= 0.876963E+1 CP/TM= 0.219302E+1 H= 75

TM= 0.299842E+1 CP= 0.652452E+1 DT= 0.465979E-1
TM**2= 0.899054E+1 CP/TM= 0.217590E+1 H= 75

TM= 0.303425E+1 CP= 0.666219E+1 DT= 0.420997E-1
TM**2= 0.920666E+1 CP/TM= 0.219566E+1 H= 75

TM= 0.306845E+1 CP= 0.677115E+1 DT= 0.456846E-1
TM**2= 0.941537E+1 CP/TM= 0.220670E+1 H= 75

TM= 0.310249E+1 CP= 0.714367E+1 DT= 0.481470E-1
TM**2= 0.962544E+1 CP/TM= 0.230262E+1 H= 75

TM= 0.314549E+1 CP= 0.725229E+1 DT= 0.496131E-1
TM**2= 0.989414E+1 CP/TM= 0.230561E+1 H= 75

TM= 0.318211E+1 CP= 0.692502E+1 DT= 0.631127E-1
TM**2= 0.101258E+2 CP/TM= 0.217623E+1 H= 75

TM= 0.321564E+1 CP= 0.744629E+1 DT= 0.519983E-1
TM**2= 0.103403E+2 CP/TM= 0.231564E+1 H= 75

TM= 0.323915E+1 CP= 0.733303E+1 DT= 0.254464E-1
TM**2= 0.104920E+2 CP/TM= 0.226387E+1 H= 75

TM= 0.361008E+1 CP= 0.830523E+1 DT= 0.310310E-1
TM**2= 0.130326E+2 CP/TM= 0.230056E+1 H= 75

TM= 0.256000E+1 CP= 0.546253E+1 DT= 0.225463E-1
TM**2= 0.655361E+1 CP/TM= 0.213300E+1 H= 100

TM= 0.256533E+1 CP= 0.521214E+1 DT= 0.234471E-1
TM**2= 0.658392E+1 CP/TM= 0.201604E+1 H= 100

TM= 0.260968E+1 CP= 0.559690E+1 DT= 0.233072E-1
TM**2= 0.681046E+1 CP/TM= 0.214543E+1 H= 100

TM= 0.263699E+1 CP= 0.565331E+1 DT= 0.303679E-1
TM**2= 0.695373E+1 CP/TM= 0.200353E+1 H= 100

TM= 0.266358E+1 CP= 0.581155E+1 DT= 0.273729E-1
TM**2= 0.709469E+1 CP/TM= 0.216185E+1 H= 100

TM= 0.269207E+1 CP= 0.574100E+1 DT= 0.314031E-1
TM**2= 0.724724E+1 CP/TM= 0.213256E+1 H= 100

TM= 0.271815E+1 CP= 0.620726E+1 DT= 0.284307E-1
TM**2= 0.738937E+1 CP/TM= 0.228363E+1 H= 100

TM= 0.274522E+1 CP= 0.665190E+1 DT= 0.330412E-1
TM**2= 0.753530E+1 CP/TM= 0.233791E+1 H= 100

TM= 0.278310E+1 CP= 0.641008E+1 DT= 0.356652E-1
TM**2= 0.774229E+1 CP/TM= 0.222332E+1 H= 100

TM= 0.282389E+1 CP= 0.704335E+1 DT= 0.394653E-1
TM**2= 0.797491E+1 CP/TM= 0.240889E+1 H= 100

TM= 0.286342E+1 CP= 0.724891E+1 DT= 0.408688E-1
TM**2= 0.819004E+1 CP/TM= 0.242764E+1 H= 100

TM= 0.303396E+1 CP= 0.710571E+1 DT= 0.532778E-1
TM**2= 0.920492E+1 CP/TM= 0.234205E+1 H= 100

TM= 0.307630E+1 CP= 0.742423E+1 DT= 0.504614E-1
TM**2= 0.946366E+1 CP/TM= 0.241335E+1 H= 100

TM= 0.311758E+1 CP= 0.767321E+1 DT= 0.503653E-1
TM**2= 0.971933E+1 CP/TM= 0.246126E+1 H= 100

TM= 0.316147E+1 CP= 0.761430E+1 DT= 0.507617E-1
TM**2= 0.999490E+1 CP/TM= 0.240846E+1 H= 100

TM= 0.320581E+1 CP= 0.780767E+1 DT= 0.537468E-1
TM**2= 0.102772E+2 CP/TM= 0.243547E+1 H= 100

TM= 0.325372E+1 CP= 0.815326E+1 DT= 0.541892E-1
TM**2= 0.105866E+2 CP/TM= 0.250563E+1 H= 100

TM= 0.330498E+1 CP= 0.846462E+1 DT= 0.611204E-1
TM**2= 0.109228E+2 CP/TM= 0.256117E+1 H= 100

TM= 0.335625E+1 CP= 0.856127E+1 DT= 0.569042E-1
TM**2= 0.112643E+2 CP/TM= 0.255084E+1 H= 100

TM= 0.341320E+1 CP= 0.948864E+1 DT= 0.631858E-1
TM**2= 0.116499E+2 CP/TM= 0.277997E+1 H= 100

TM= 0.346686E+1 CP= 0.939232E+1 DT= 0.588789E-1
TM**2= 0.120191E+2 CP/TM= 0.270916E+1 H= 100

TM= 0.294056E+1 CP= 0.677350E+1 DT= 0.339254E-1
TM**2= 0.864692E+1 CP/TM= 0.230346E+1 H= 100

TM= 0.297644E+1 CP= 0.693075E+1 DT= 0.433253E-1
TM**2= 0.885919E+1 CP/TM= 0.232853E+1 H= 100

TM= 0.299832E+1 CP= 0.734752E+1 DT= 0.405231E-1
TM**2= 0.899390E+1 CP/TM= 0.245054E+1 H= 100

TM= 0.307877E+1 CP= 0.757055E+1 DT= 0.463860E-1
TM**2= 0.947882E+1 CP/TM= 0.245895E+1 H= 100

TM= 0.311691E+1 CP= 0.773539E+1 DT= 0.497201E-1
TM**2= 0.971516E+1 CP/TM= 0.248174E+1 H= 100

TM= 0.315991E+1 CP= 0.813507E+1 DT= 0.543896E-1
TM**2= 0.998505E+1 CP/TM= 0.257446E+1 H= 100

TM= 0.320901E+1 CP= 0.801616E+1 DT= 0.563993E-1
TM**2= 0.102977E+2 CP/TM= 0.249801E+1 H= 100

TM= 0.326022E+1 CP= 0.796525E+1 DT= 0.654767E-1
TM**2= 0.106290E+2 CP/TM= 0.244315E+1 H= 100

TM= 0.331104E+1 CP= 0.848994E+1 DT= 0.583562E-1
TM**2= 0.109632E+2 CP/TM= 0.256412E+1 H= 100

TM= 0.336109E+1 CP= 0.875896E+1 DT= 0.646693E-1
TM**2= 0.112969E+2 CP/TM= 0.260599E+1 H= 100

TM= 0.341445E+1 CP= 0.909140E+1 DT= 0.669023E-1
TM**2= 0.116594E+2 CP/TM= 0.266262E+1 H= 100

TM= 0.405421E+1 CP= 0.125836E+2 DT= 0.998464E-1
TM**2= 0.164366E+2 CP/TM= 0.310363E+1 H= 100

TM= 0.422915E+1 CP= 0.132022E+2 DT= 0.366283E-1
TM**2= 0.178957E+2 CP/TM= 0.312173E+1 H= 100

```
TM= 0.422915E+1    CP= 0.132622E+2    DT= 0.366283E-1
TM**2= 0.178857E+2    CP/TM= 0.312173E+1    H= 100

TM= 0.417549E+1    CP= 0.137350E+2    DT= 0.328375E-1
TM**2= 0.174347E+2    CP/TM= 0.328944E+1    H= 100

TM= 0.339418E+1    CP= 0.916328E+1    DT= 0.457621E-1
TM**2= 0.115205E+2    CP/TM= 0.269969E+1    H= 100

TM= 0.149821E+1    CP= 0.171479E+1    DT= 0.590691E-2
TM**2= 0.224464E+1    CP/TM= 0.114455E+1    H= 100

TM= 0.150532E+1    CP= 0.186623E+1    DT= 0.711331E-2
TM**2= 0.226601E+1    CP/TM= 0.123975E+1    H= 100

TM= 0.152760E+1    CP= 0.177646E+1    DT= 0.786598E-2
TM**2= 0.233356E+1    CP/TM= 0.116291E+1    H= 100

TM= 0.153672E+1    CP= 0.183327E+1    DT= 0.835108E-2
TM**2= 0.236151E+1    CP/TM= 0.119297E+1    H= 100

TM= 0.154825E+1    CP= 0.200217E+1    DT= 0.792199E-2
TM**2= 0.239710E+1    CP/TM= 0.134405E+1    H= 100

TM= 0.167959E+1    CP= 0.224110E+1    DT= 0.827435E-2
TM**2= 0.282103E+1    CP/TM= 0.133431E+1    H= 100

TM= 0.172702E+1    CP= 0.242609E+1    DT= 0.121517E-1
TM**2= 0.298262E+1    CP/TM= 0.140476E+1    H= 100

TM= 0.174235E+1    CP= 0.239943E+1    DT= 0.151912E-1
TM**2= 0.303578E+1    CP/TM= 0.137712E+1    H= 100

TM= 0.175593E+1    CP= 0.253230E+1    DT= 0.142713E-1
TM**2= 0.308331E+1    CP/TM= 0.144213E+1    H= 100

TM= 0.176707E+1    CP= 0.277403E+1    DT= 0.112362E-1
TM**2= 0.312255E+1    CP/TM= 0.156984E+1    H= 100

TM= 0.178037E+1    CP= 0.256771E+1    DT= 0.149579E-1
TM**2= 0.316972E+1    CP/TM= 0.144223E+1    H= 100

TM= 0.179715E+1    CP= 0.269149E+1    DT= 0.173740E-1
TM**2= 0.322976E+1    CP/TM= 0.149764E+1    H= 100

TM= 0.181350E+1    CP= 0.254144E+1    DT= 0.163071E-1
TM**2= 0.328879E+1    CP/TM= 0.140140E+1    H= 100

TM= 0.182749E+1    CP= 0.272857E+1    DT= 0.179276E-1
TM**2= 0.333972E+1    CP/TM= 0.149307E+1    H= 100

TM= 0.184022E+1    CP= 0.282941E+1    DT= 0.158351E-1
TM**2= 0.338641E+1    CP/TM= 0.153754E+1    H= 100

TM= 0.307000E+1    CP= 0.698592E+1    DT= 0.143429E-1
TM**2= 0.942490E+1    CP/TM= 0.227554E+1    H= 100

TM= 0.308499E+1    CP= 0.725727E+1    DT= 0.132160E-1
TM**2= 0.951715E+1    CP/TM= 0.235244E+1    H= 100

TM= 0.309527E+1    CP= 0.770798E+1    DT= 0.136637E-1
TM**2= 0.955069E+1    CP/TM= 0.249024E+1    H= 100

TM= 0.310593E+1    CP= 0.756667E+1    DT= 0.137495E-1
TM**2= 0.964678E+1    CP/TM= 0.243620E+1    H= 100

TM= 0.311614E+1    CP= 0.722316E+1    DT= 0.149267E-1
TM**2= 0.971035E+1    CP/TM= 0.231798E+1    H= 100

TM= 0.312729E+1    CP= 0.760225E+1    DT= 0.128159E-1
TM**2= 0.977993E+1    CP/TM= 0.243093E+1    H= 100

TM= 0.319526E+1    CP= 0.822632E+1    DT= 0.140118E-1
TM**2= 0.102097E+2    CP/TM= 0.257453E+1    H= 100

TM= 0.321670E+1    CP= 0.820642E+1    DT= 0.167853E-1
TM**2= 0.103471E+2    CP/TM= 0.255119E+1    H= 100

TM= 0.322958E+1    CP= 0.828539E+1    DT= 0.137948E-1
TM**2= 0.104302E+2    CP/TM= 0.256546E+1    H= 100

TM= 0.324160E+1    CP= 0.800387E+1    DT= 0.171459E-1
TM**2= 0.105080E+2    CP/TM= 0.246910E+1    H= 100

TM= 0.325494E+1    CP= 0.831076E+1    DT= 0.154215E-1
TM**2= 0.105946E+2    CP/TM= 0.255327E+1    H= 100

TM= 0.326814E+1    CP= 0.833199E+1    DT= 0.148059E-1
TM**2= 0.106807E+2    CP/TM= 0.254945E+1    H= 100

TM= 0.328130E+1    CP= 0.843905E+1    DT= 0.157763E-1
TM**2= 0.107669E+2    CP/TM= 0.257186E+1    H= 100

TM= 0.329445E+1    CP= 0.810371E+1    DT= 0.166531E-1
TM**2= 0.108534E+2    CP/TM= 0.245980E+1    H= 100

TM= 0.330797E+1    CP= 0.886665E+1    DT= 0.154190E-1
TM**2= 0.109426E+2    CP/TM= 0.268043E+1    H= 100

TM= 0.332166E+1    CP= 0.884807E+1    DT= 0.165864E-1
TM**2= 0.110334E+2    CP/TM= 0.266374E+1    H= 100

TM= 0.333519E+1    CP= 0.874071E+1    DT= 0.171225E-1
TM**2= 0.111235E+2    CP/TM= 0.262075E+1    H= 100

TM= 0.334939E+1    CP= 0.880287E+1    DT= 0.175265E-1
TM**2= 0.112184E+2    CP/TM= 0.262820E+1    H= 100

TM= 0.336043E+1    CP= 0.894222E+1    DT= 0.141047E-1
TM**2= 0.112925E+2    CP/TM= 0.266103E+1    H= 100

TM= 0.340106E+1    CP= 0.857759E+1    DT= 0.163066E-1
TM**2= 0.115671E+2    CP/TM= 0.252203E+1    H= 100

TM= 0.358310E+1    CP= 0.997202E+1    DT= 0.224294E-1
TM**2= 0.128386E+2    CP/TM= 0.278307E+1    H= 100

TM= 0.361744E+1    CP= 0.970924E+1    DT= 0.222458E-1
TM**2= 0.130858E+2    CP/TM= 0.268401E+1    H= 100

TM= 0.364851E+1    CP= 0.108645E+2    DT= 0.217623E-1
TM**2= 0.133116E+2    CP/TM= 0.297781E+1    H= 100

TM= 0.366282E+1    CP= 0.104631E+2    DT= 0.199345E-1
TM**2= 0.134162E+2    CP/TM= 0.285658E+1    H= 100

TM= 0.369286E+1    CP= 0.102898E+2    DT= 0.245325E-1
TM**2= 0.136372E+2    CP/TM= 0.278641E+1    H= 100

TM= 0.372028E+1    CP= 0.112137E+2    DT= 0.252992E-1
TM**2= 0.138405E+2    CP/TM= 0.301421E+1    H= 100

TM= 0.377438E+1    CP= 0.107173E+2    DT= 0.271964E-1
TM**2= 0.142459E+2    CP/TM= 0.283949E+1    H= 100

TM= 0.363470E+1    CP=-0.277188E+1    DT=-0.378612E+0
TM**2= 0.132110E+2    CP/TM=-0.762617E+0    H= 100

TM= 0.385117E+1    CP= 0.115196E+2    DT= 0.245373E-1
TM**2= 0.148315E+2    CP/TM= 0.299120E+1    H= 100

TM= 0.361744E+1    CP= 0.970924E+1    DT= 0.222458E-1
TM**2= 0.130858E+2    CP/TM= 0.268401E+1    H= 100

TM= 0.364851E+1    CP= 0.108645E+2    DT= 0.217623E-1
TM**2= 0.133116E+2    CP/TM= 0.297781E+1    H= 100

TM= 0.366282E+1    CP= 0.104631E+2    DT= 0.199345E-1
TM**2= 0.134162E+2    CP/TM= 0.285658E+1    H= 100

TM= 0.369286E+1    CP= 0.102898E+2    DT= 0.245325E-1
TM**2= 0.136372E+2    CP/TM= 0.278641E+1    H= 100

TM= 0.372028E+1    CP= 0.112137E+2    DT= 0.252992E-1
TM**2= 0.138405E+2    CP/TM= 0.301421E+1    H= 100

TM= 0.377438E+1    CP= 0.107173E+2    DT= 0.271964E-1
TM**2= 0.142459E+2    CP/TM= 0.283949E+1    H= 100

TM= 0.363470E+1    CP=-0.277188E+1    DT=-0.378612E+0
TM**2= 0.132110E+2    CP/TM=-0.762617E+0    H= 100

TM= 0.385117E+1    CP= 0.115196E+2    DT= 0.245373E-1
TM**2= 0.148315E+2    CP/TM= 0.299120E+1    H= 100

TM= 0.387506E+1    CP= 0.110570E+2    DT= 0.369174E-1
TM**2= 0.150161E+2    CP/TM= 0.285337E+1    H= 100

TM= 0.389650E+1    CP= 0.115072E+2    DT= 0.324636E-1
TM**2= 0.151983E+2    CP/TM= 0.295169E+1    H= 100

TM= 0.394026E+1    CP= 0.122264E+2    DT= 0.339880E-1
TM**2= 0.155256E+2    CP/TM= 0.310295E+1    H= 100

TM= 0.396957E+1    CP= 0.124840E+2    DT= 0.370877E-1
TM**2= 0.157575E+2    CP/TM= 0.314493E+1    H= 100

TM= 0.399936E+1    CP= 0.128754E+2    DT= 0.380394E-1
TM**2= 0.159949E+2    CP/TM= 0.321937E+1    H= 100

TM= 0.402535E+1    CP= 0.123108E+2    DT= 0.321060E-1
TM**2= 0.162034E+2    CP/TM= 0.305833E+1    H= 100

TM= 0.407721E+1    CP= 0.125821E+2    DT= 0.310946E-1
TM**2= 0.166236E+2    CP/TM= 0.308597E+1    H= 100

TM= 0.410334E+1    CP= 0.125509E+2    DT= 0.317945E-1
TM**2= 0.168374E+2    CP/TM= 0.305871E+1    H= 100

TM= 0.413252E+1    CP= 0.134755E+2    DT= 0.345181E-1
TM**2= 0.170777E+2    CP/TM= 0.326086E+1    H= 100

TM= 0.416215E+1    CP= 0.125766E+2    DT= 0.375954E-1
TM**2= 0.173234E+2    CP/TM= 0.302166E+1    H= 100

TM= 0.418965E+1    CP= 0.132622E+2    DT= 0.329011E-1
TM**2= 0.175532E+2    CP/TM= 0.316547E+1    H= 100

TM= 0.421041E+1    CP= 0.130226E+2    DT= 0.374242E-1
TM**2= 0.177275E+2    CP/TM= 0.309295E+1    H= 100

TM= 0.423875E+1    CP= 0.143952E+2    DT= 0.373302E-1
TM**2= 0.179669E+2    CP/TM= 0.339610E+1    H= 100

TM= 0.360858E+1    CP=-0.187676E+1    DT= 0.336506E-1
TM**2= 0.130218E+2    CP/TM=-0.520084E+0    H= 0
```

```
TM= 0.256000E+1    CP= 0.546253E+1    DT= 0.225403E-1
TM**2= 0.655361E+1    CP/TM= 0.213380E+1    H= 100

TM= 0.258533E+1    CP= 0.521214E+1    DT= 0.234471E-1
TM**2= 0.668392E+1    CP/TM= 0.201604E+1    H= 100

TM= 0.260968E+1    CP= 0.559890E+1    DT= 0.233872E-1
TM**2= 0.681046E+1    CP/TM= 0.214543E+1    H= 100

TM= 0.263699E+1    CP= 0.528331E+1    DT= 0.303679E-1
TM**2= 0.695373E+1    CP/TM= 0.200353E+1    H= 100

TM= 0.266358E+1    CP= 0.581155E+1    DT= 0.273729E-1
TM**2= 0.709469E+1    CP/TM= 0.218185E+1    H= 100

TM= 0.269207E+1    CP= 0.574100E+1    DT= 0.314031E-1
TM**2= 0.724724E+1    CP/TM= 0.213256E+1    H= 100

TM= 0.271815E+1    CP= 0.620726E+1    DT= 0.284307E-1
TM**2= 0.738837E+1    CP/TM= 0.228363E+1    H= 100

TM= 0.274522E+1    CP= 0.665190E+1    DT= 0.330410E-1
TM**2= 0.809530E+1    CP/TM= 0.233791E+1    H= 100

TM= 0.288310E+1    CP= 0.641008E+1    DT= 0.356652E-1
TM**2= 0.831229E+1    CP/TM= 0.222332E+1    H= 100

TM= 0.292389E+1    CP= 0.704335E+1    DT= 0.394683E-1
TM**2= 0.854914E+1    CP/TM= 0.240889E+1    H= 100

TM= 0.298342E+1    CP= 0.724091E+1    DT= 0.488688E-1
TM**2= 0.890084E+1    CP/TM= 0.242704E+1    H= 100

TM= 0.303396E+1    CP= 0.710571E+1    DT= 0.532778E-1
TM**2= 0.920492E+1    CP/TM= 0.234205E+1    H= 100

TM= 0.307630E+1    CP= 0.742423E+1    DT= 0.504814E-1
TM**2= 0.946366E+1    CP/TM= 0.241335E+1    H= 100

TM= 0.311758E+1    CP= 0.767321E+1    DT= 0.503653E-1
TM**2= 0.971933E+1    CP/TM= 0.246126E+1    H= 100

TM= 0.316147E+1    CP= 0.761430E+1    DT= 0.507617E-1
TM**2= 0.999490E+1    CP/TM= 0.240846E+1    H= 100

TM= 0.320581E+1    CP= 0.780767E+1    DT= 0.537468E-1
TM**2= 0.102772E+2    CP/TM= 0.243547E+1    H= 100

TM= 0.325372E+1    CP= 0.815328E+1    DT= 0.541592E-1
TM**2= 0.105866E+2    CP/TM= 0.250583E+1    H= 100

TM= 0.330498E+1    CP= 0.846462E+1    DT= 0.611204E-1
TM**2= 0.109228E+2    CP/TM= 0.256117E+1    H= 100

TM= 0.335625E+1    CP= 0.856127E+1    DT= 0.569042E-1
TM**2= 0.112643E+2    CP/TM= 0.255084E+1    H= 100

TM= 0.341320E+1    CP= 0.948864E+1    DT= 0.631858E-1
TM**2= 0.116499E+2    CP/TM= 0.277997E+1    H= 100

TM= 0.346686E+1    CP= 0.939232E+1    DT= 0.588789E-1
TM**2= 0.120191E+2    CP/TM= 0.270916E+1    H= 100
```

```
TM= 0.320677E+1    CP= 0.214887E+2    DT= 0.481289E-1
TM**2= 0.102834E+2    CP/TM= 0.670102E+1    H= 100

TM= 0.324667E+1    CP= 0.217895E+2    DT= 0.505145E-1
TM**2= 0.105409E+2    CP/TM= 0.671134E+1    H= 100

TM= 0.329816E+1    CP= 0.232255E+2    DT= 0.518590E-1
TM**2= 0.108251E+2    CP/TM= 0.704592E+1    H= 100

TM= 0.348361E+1    CP= 0.257919E+2    DT= 0.615592E-1
TM**2= 0.121355E+2    CP/TM= 0.740379E+1    H= 100

TM= 0.378173E+1    CP= 0.299739E+2    DT= 0.799966E-1
TM**2= 0.143015E+2    CP/TM= 0.792597E+1    H= 100

TM= 0.385615E+1    CP= 0.311867E+2    DT= 0.101419E+0
TM**2= 0.148699E+2    CP/TM= 0.808753E+1    H= 100

TM= 0.420777E+1    CP= 0.378541E+2    DT= 0.115923E+0
TM**2= 0.177053E+2    CP/TM= 0.899147E+1    H= 100

TM= 0.429181E+1    CP= 0.399603E+2    DT= 0.120906E+0
TM**2= 0.184196E+2    CP/TM= 0.931549E+1    H= 100

TM= 0.169742E+1    CP= 0.631866E+1    DT= 0.141291E-1
TM**2= 0.288124E+1    CP/TM= 0.371779E+1    H= 100

TM= 0.163158E+1    CP= 0.587216E+1    DT= 0.107894E-1
TM**2= 0.266287E+1    CP/TM= 0.360573E+1    H= 100

TM= 0.164125E+1    CP= 0.559488E+1    DT= 0.109889E-1
TM**2= 0.269378E+1    CP/TM= 0.340891E+1    H= 100

TM= 0.167812E+1    CP= 0.632186E+1    DT= 0.182968E-1
TM**2= 0.278931E+1    CP/TM= 0.376478E+1    H= 100

TM= 0.182825E+1    CP= 0.729638E+1    DT= 0.139479E-1
TM**2= 0.331331E+1    CP/TM= 0.400845E+1    H= 100

TM= 0.192476E+1    CP= 0.859596E+1    DT= 0.181493E-1
TM**2= 0.370478E+1    CP/TM= 0.446777E+1    H= 100

TM= 0.194177E+1    CP= 0.817934E+1    DT= 0.194851E-1
TM**2= 0.377048E+1    CP/TM= 0.421238E+1    H= 100

TM= 0.226946E+1    CP= 0.114798E+2    DT= 0.491648E-1
TM**2= 0.515846E+1    CP/TM= 0.505886E+1    H= 100

TM= 0.238889E+1    CP= 0.114588E+2    DT= 0.446681E-1
TM**2= 0.533098E+1    CP/TM= 0.495912E+1    H= 100

TM= 0.248968E+1    CP= 0.135248E+2    DT= 0.400448E-1
TM**2= 0.588628E+1    CP/TM= 0.561256E+1    H= 100

TM= 0.244542E+1    CP= 0.131535E+2    DT= 0.505657E-1
TM**2= 0.599478E+1    CP/TM= 0.537225E+1    H= 100

TM= 0.265862E+1    CP= 0.160228E+2    DT= 0.280553E-1
TM**2= 0.706526E+1    CP/TM= 0.602673E+1    H= 100

TM= 0.267281E+1    CP= 0.159761E+2    DT= 0.382944E-1
TM**2= 0.713964E+1    CP/TM= 0.597908E+1    H= 100

TM= 0.309484E+1    CP= 0.197354E+2    DT= 0.446655E-1
TM**2= 0.957308E+1    CP/TM= 0.637854E+1    H= 100

TM= 0.313724E+1    CP= 0.215818E+2    DT= 0.525956E-1
TM**2= 0.984227E+1    CP/TM= 0.685348E+1    H= 100

TM= 0.337633E+1    CP= 0.260745E+2    DT= 0.563646E-1
TM**2= 0.113995E+2    CP/TM= 0.772273E+1    H= 100

TM= 0.343667E+1    CP= 0.272280E+2    DT= 0.708816E-1
TM**2= 0.118187E+2    CP/TM= 0.792278E+1    H= 100

TM= 0.358831E+1    CP= 0.261041E+2    DT= 0.660962E-1
TM**2= 0.122521E+2    CP/TM= 0.745767E+1    H= 100

TM= 0.413177E+1    CP= 0.305975E+2    DT= 0.435745E-1
TM**2= 0.170715E+2    CP/TM= 0.740541E+1    H= 0

TM= 0.356644E+1    CP= 0.204581E+2    DT= 0.737418E-1
TM**2= 0.127194E+2    CP/TM= 0.573636E+1    H= 0

TM= 0.363574E+1    CP= 0.199883E+2    DT= 0.994318E-1
TM**2= 0.132186E+2    CP/TM= 0.549553E+1    H= 0

TM= 0.425459E+1    CP= 0.359945E+2    DT= 0.955921E-1
TM**2= 0.183576E+2    CP/TM= 0.840092E+1    H= 100

TM= 0.435437E+1    CP= 0.382472E+2    DT= 0.130922E+0
TM**2= 0.192227E+2    CP/TM= 0.876400E+1    H= 100

TM= 0.671633E+0    CP= 0.564898E+3    DT= 0.190863E-2
TM**2= 0.451091E+0    CP/TM= 0.839890E+3    H= 100

TM= 0.329701E+1    CP= 0.223774E+2    DT= 0.460244E-1
TM**2= 0.108702E+2    CP/TM= 0.678720E+1    H= 100

TM= 0.334526E+1    CP= 0.237185E+2    DT= 0.634313E-1
TM**2= 0.111987E+2    CP/TM= 0.709020E+1    H= 100

TM= 0.340171E+1    CP= 0.239299E+2    DT= 0.644726E-1
TM**2= 0.115716E+2    CP/TM= 0.703467E+1    H= 100

TM= 0.345356E+1    CP= 0.255961E+2    DT= 0.639476E-1
TM**2= 0.119271E+2    CP/TM= 0.741151E+1    H= 100

TM= 0.350552E+1    CP= 0.260785E+2    DT= 0.617537E-1
TM**2= 0.122887E+2    CP/TM= 0.743708E+1    H= 100

TM= 0.362300E+1    CP= 0.270940E+2    DT= 0.628654E-1
TM**2= 0.131261E+2    CP/TM= 0.747832E+1    H= 100

TM= 0.365140E+1    CP= 0.277365E+2    DT= 0.617146E-1
TM**2= 0.135527E+2    CP/TM= 0.753422E+1    H= 100

TM= 0.373729E+1    CP= 0.287585E+2    DT= 0.682092E-1
TM**2= 0.139673E+2    CP/TM= 0.769502E+1    H= 100

TM= 0.429161E+1    CP= 0.345753E+2    DT= 0.378730E-1
TM**2= 0.184179E+2    CP/TM= 0.812635E+1    H= 0

TM= 0.407264E+0    CP= 0.581324E+4    DT= 0.329023E-3
TM**2= 0.165864E+0    CP/TM= 0.142738E+5    H= 0

TM= 0.191998E+1    CP= 0.381927E+1    DT= 0.368412E-1
TM**2= 0.368634E+1    CP/TM= 0.198922E+1    H= 0

TM= 0.195246E+1    CP= 0.449481E+1    DT= 0.346351E-1
TM**2= 0.381211E+1    CP/TM= 0.230212E+1    H= 0

TM= 0.198468E+1    CP= 0.461307E+1    DT= 0.415578E-1
TM**2= 0.393896E+1    CP/TM= 0.232433E+1    H= 0

TM= 0.201972E+1    CP= 0.496505E+1    DT= 0.417927E-1
TM**2= 0.407928E+1    CP/TM= 0.245828E+1    H= 0

TM= 0.204417E+1    CP= 0.528078E+1    DT= 0.228568E-1
TM**2= 0.417865E+1    CP/TM= 0.258332E+1    H= 0

TM= 0.205899E+1    CP= 0.578921E+1    DT= 0.197292E-1
TM**2= 0.423944E+1    CP/TM= 0.281167E+1    H= 0

TM= 0.206817E+1    CP= 0.539093E+1    DT= 0.181288E-1
TM**2= 0.427736E+1    CP/TM= 0.260661E+1    H= 0

TM= 0.208516E+1    CP= 0.528745E+1    DT= 0.225692E-1
TM**2= 0.434798E+1    CP/TM= 0.249738E+1    H= 0

TM= 0.210333E+1    CP= 0.538784E+1    DT= 0.254792E-1
TM**2= 0.442401E+1    CP/TM= 0.252315E+1    H= 0

TM= 0.211484E+1    CP= 0.552468E+1    DT= 0.282344E-1
TM**2= 0.447254E+1    CP/TM= 0.261234E+1    H= 0

TM= 0.213464E+1    CP= 0.552027E+1    DT= 0.263274E-1
TM**2= 0.455672E+1    CP/TM= 0.258603E+1    H= 0

TM= 0.155778E+1    CP= 0.251163E+1    DT= 0.175553E-1
TM**2= 0.242678E+1    CP/TM= 0.161231E+1    H= 0

TM= 0.158362E+1    CP= 0.285787E+1    DT= 0.188212E-1
TM**2= 0.250785E+1    CP/TM= 0.180464E+1    H= 0

TM= 0.159947E+1    CP= 0.295341E+1    DT= 0.207758E-1
TM**2= 0.255831E+1    CP/TM= 0.184648E+1    H= 0

TM= 0.161852E+1    CP= 0.273065E+1    DT= 0.182385E-1
TM**2= 0.259379E+1    CP/TM= 0.169558E+1    H= 0

TM= 0.162759E+1    CP= 0.259671E+1    DT= 0.226665E-1
TM**2= 0.264907E+1    CP/TM= 0.159542E+1    H= 0

TM= 0.164627E+1    CP= 0.295992E+1    DT= 0.264478E-1
TM**2= 0.271823E+1    CP/TM= 0.179795E+1    H= 0

TM= 0.166235E+1    CP= 0.307468E+1    DT= 0.283859E-1
TM**2= 0.276343E+1    CP/TM= 0.184959E+1    H= 0

TM= 0.167341E+1    CP= 0.313959E+1    DT= 0.197029E-1
TM**2= 0.280032E+1    CP/TM= 0.187615E+1    H= 0

TM= 0.169843E+1    CP= 0.307898E+1    DT= 0.267854E-1
TM**2= 0.285757E+1    CP/TM= 0.182141E+1    H= 0

TM= 0.171058E+1    CP= 0.308941E+1    DT= 0.280613E-1
TM**2= 0.292618E+1    CP/TM= 0.180605E+1    H= 0

TM= 0.173215E+1    CP= 0.326968E+1    DT= 0.294931E-1
TM**2= 0.300037E+1    CP/TM= 0.188763E+1    H= 0

TM= 0.175757E+1    CP= 0.343009E+1    DT= 0.306516E-1
TM**2= 0.308907E+1    CP/TM= 0.195168E+1    H= 0

TM= 0.178088E+1    CP= 0.341864E+1    DT= 0.247756E-1
TM**2= 0.317155E+1    CP/TM= 0.191514E+1    H= 0

TM= 0.179797E+1    CP= 0.349744E+1    DT= 0.276289E-1
TM**2= 0.323270E+1    CP/TM= 0.194521E+1    H= 0

TM= 0.181995E+1    CP= 0.376182E+1    DT= 0.291890E-1
TM**2= 0.331223E+1    CP/TM= 0.206698E+1    H= 0

TM= 0.184555E+1    CP= 0.395161E+1    DT= 0.338627E-1
TM**2= 0.340607E+1    CP/TM= 0.214115E+1    H= 0

TM= 0.187128E+1    CP= 0.389886E+1    DT= 0.300610E-1
TM**2= 0.350170E+1    CP/TM= 0.208352E+1    H= 0

TM= 0.189076E+1    CP= 0.424509E+1    DT= 0.338739E-1
TM**2= 0.357498E+1    CP/TM= 0.224517E+1    H= 0

TM= 0.191786E+1    CP= 0.410408E+1    DT= 0.361303E-1
TM**2= 0.367821E+1    CP/TM= 0.213992E+1    H= 0
```

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I

Service reprographique

du CRPP

33 - TALENCE

1971